

ORGANISCHE CHEMIE

Ein Beitrag zum Mechanismus der
Isonitril-Nitril-Umlagerung und
zum Mechanismus der Thermolyse von Perestern

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.

vorgelegt von
Günter Range
aus Bielefeld

1979

ORGANISCHE CHEMIE

Ein Beitrag zum Mechanismus der
Isonitril-Nitril-Umlagerung und
zum Mechanismus der Thermolyse von Perestern

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.

vorgelegt von
Günter Range
aus Bielefeld

1979

Dekan: Prof.Dr.G.Wegner

Leiter der Arbeit: Prof.Dr.Ch.Rüchardt

Referent: Prof.Dr.Ch.Rüchardt

Korreferent: Prof.Dr.K.Friedrich

Tag der Verkündung des Prüfungsergebnisses:



Diese Arbeit beinhaltet die Ergebnisse der
Diplom- und Doktorarbeit.

Die Isomerisierung exo/endo -isomerer 2-Norbornyl-
isonitrile wurde in der Diplomarbeit bestimmt.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543108_0030

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von

1974-1979

unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Ch. Rüchardt
im Chemischen Institut der Universität Freiburg i.Br.
durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer danke ich sehr herzlich
für sein stetes Interesse, seine vielfältigen Anregungen
und seine mir jederzeit entgegengebrachte großzügige
Unterstützung.

Ich danke ferner allen Mitgliedern des Arbeitskreises,
die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.
Mein besonderer Dank sei Herrn Fritz Schillinger für
seinen unermüdlichen Einsatz bei der Durchführung der
Synthesen und der kinetischen Messungen ausgesprochen.

Meinen Eltern

Teil A

Ein Beitrag zum Mechanismus der
Isonitril-Nitril-Umlagerung

Inhaltsverzeichnis Teil A

<u>I. Theoretischer Teil</u>	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
2. Die Isonitril-Nitril-Umlagerung	3
3. Die theoretische Berechnung der Reaktionskoordinate	5
4. Exo/endo-Reaktivitätsverhältnisse am 2-Norbornansystem	8
5. Abschätzung des Torsionseffektes und der Einebnung im Übergangszustand	9
6. Exo/endo-Verhältnisse bei verschie- denen Reaktionen am 2-Norbornansystem	15
7. Modellwahl und Problemstellung	16
8. Synthesen	17
8.1. Synthesen der Carbonsäuren	17
8.1.1. Exo-2-Norbornancarbonsäure	17
Endo-2-Norbornancarbonsäure	17
1-Norbornancarbonsäure	17
8.1.2. Exo-2-Methyl-2-norbornancarbonsäure	17
Endo-2-Methyl-2-norbornancarbonsäure	17
8.1.3. 3-Homoadamantancarbonsäure	18
8.2. Synthesen der Isonitrile	18
8.3. Synthesen der Nitrile als Vergleichs- substanzen	19
9. Produktanalysen	20
10. Kinetische Meßmethode	22
11. Meßergebnisse	23
12. Berechnung der Einebnung im Übergangs- zustand	27
13. Fehlerbetrachtung	28
14. Diskussion und Interpretation der Ergebnisse	30

II. Experimenteller Teil

1. Synthesen der Carbonsäuren	33
1.1. Endo-2-Norbornancarbonsäure	33
1.2. Exo-2-Norbornancarbonsäure	34
1.3. 1-Norbornancarbonsäure	35
1.4. Exo-2-Methyl-2-norbornancarbonsäure	37
1.5. Endo-2-Methyl-2-norbornancarbonsäure	36
1.6. 3-Homoadamantancarbonsäure	37
2. Synthesen der Carbonsäurechloride	39
2.1. Endo-2-Norbornancarbonsäurechlorid	39
2.2. Exo-2-Norbornancarbonsäurechlorid	39
2.3. Endo-2-Methyl-2-norbornancarbonsäurechlorid	39
2.4. Exo-2-Methyl-2-norbornancarbonsäurechlorid	40
2.5. 1-Norbornancarbonsäurechlorid	40
2.6. 3-Homoadamantancarbonsäurechlorid	40
3. Synthesen der Amine bzw. der Hydrochloride	40
3.1. Endo-2-Norbornylaminhydrochlorid	40
3.2. Exo-2-Norbornylaminhydrochlorid	41
3.3. Endo-2-Methyl-2-norbornylaminhydrochlorid	41
3.4. Exo-2-Methyl-2-norbornylaminhydrochlorid	42
3.5. 1-Norbornylaminhydrochlorid	42
3.6. 3-Homoadamantylamin	42
4. Synthesen der Formamide	43
4.1. Endo-2-Norbornylformamid	43
4.2. Exo-2-Norbornylformamid	43
4.3. Endo-2-Methyl-2-norbornylformamid	44
4.4. Exo-2-Methyl-2-norbornylformamid	44
4.5. 2-Methyl-2-decylformamid	44
4.6. 1-Norbornylformamid	45
4.7. 3-Homoadamantylformamid	45
4.8. 1-Adamantylformamid	45

III.

5. Synthesen der Isonitrile	45
5.1. Endo-2-Norbornylisonitril	45
5.2. Exo-2-Norbornylisonitril	46
5.3. Endo-2-Methyl-2-exo-norbornylisonitril	46
5.4. Exo-2-Methyl-2-endo-norbornylisonitril	47
5.5. 2-Methyl-2-decylisonitril	47
5.6.1-Norbornylisonitril	47
5.7. 3-Homoadamantylisonitril	48
5.8. 1-Adamantylisonitril	48
6. Synthesen der Nitrile	49
6.1. Exo-2-Norbornylnitril	49
6.2. Endo-2-Norbornylnitril	49
6.3. Endo-2-Methyl-2-norbornylnitril	50
7. Reinigung von Ausgangsmaterialien	51
8. Durchführung der kinetischen Messungen	52
9. Meßergebnisse	57
10. Produktanalyse	61
11. Literaturverzeichnis	63

Teil A I. Theoretischer Teil

Theoretischer Teil

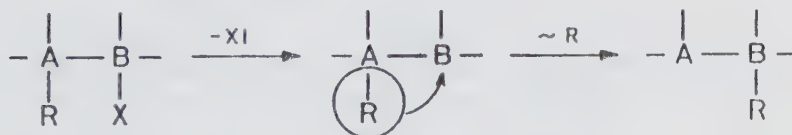
Einleitung

Sextettumlagerungen¹⁾ mit 1,2 shifts sind in der Organischen Chemie häufig zur gezielten Synthese erfolgreich angewendet worden.

Bekannte Beispiele sind die Neopentyl-,^{1a)} die Baeyer-Villiger-,²⁾ die Curtius-,³⁾ die Lossen-,⁴⁾ die Wolff-,⁵⁾ die Pinakol-,⁶⁾ die Beckmann-,⁷⁾ und die Criegee-Umlagerung.^{8,9)}

Alle diese Umlagerungen haben einen gemeinsamen mechanistischen Aspekt :

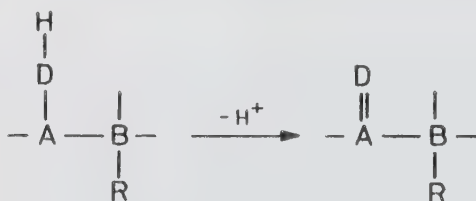
durch den völligen Austritt einer Gruppe X oder durch Polarisierung einer Bindung entsteht ein vollständiges oder partielles Elektronensextett, in der Folge sind benachbarte Gruppen R in der Lage, mit ihrem Bindungselektronenpaar zu wandern, um das entstandene Sextett aufzufüllen.



Bei der Curtius-, Lossen- und der Wolff-Umlagerung resultiert durch Ausgleich der benachbarten Elektronenladungen sofort wieder ein Oktett am "verlassenen" Atom A.

Die Wiederherstellung des Elektronenoktetts am Atom A kann bei den anderen genannten Umlagerungen prinzipiell auf zwei verschiedene Weisen erfolgen:

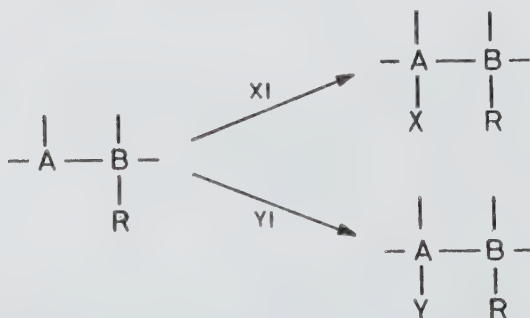
1. Durch H^+ -Abspaltung am Nachbaratom D unter Ausbildung einer $C=C$ - oder $C=O$ - Doppelbindung (Pinakol-, Neopentyl- und Baeyer-Villiger-Umlagerung)



$D = O \text{ oder } C$

oder

2. Durch Addition der ausgetretenen Gruppe X oder eines anderen Nucleophils Y (Neopentyl- und Beckmann-Umlagerung)



Die Isonitril-Nitril-Umlagerung

Bei der seit über einem halben Jahrhundert bekannten¹⁰⁾ thermischen Isomerisierung von Isonitrilen zu Nitrilen



wird weder in einem der eigentlichen Umlagerung vorge-lagerten Schritt eine Bindung heterolytisch gebrochen noch polarisiert. Ein Elektronensextett kann aber über die mesomere Form II beschrieben werden:



Rabinovitch und Mitarbeiter¹¹⁾ erhielten bei der Untersuchung der thermischen Isomerisierung von p-Tolylisonitril in Nujol und in der Gasphase folgende Resultate:

1. Die Reaktion verläuft unimolekular und streng nach 1.Ordnung
2. Die Aktivierungsparameter ergeben sich zu

$$\begin{aligned} E_a &= 38,4 \text{ kcal/Mol} = 160,7 \text{ kJ/Mol} \\ \Delta S^\ddagger &= -4,8 \text{ e.u.} = -20,1 \text{ J/Mol grd} \end{aligned}$$

3. Die Produktanalyse bestätigte einen eindeutigen Reaktionsweg mit fast 100 %-iger Nitrilbildung.

Casanova et.al.¹²⁾ lieferten diese Ergebnisse:

1. Die Isomerisierung von (+)-sec.-Butylisonitril in Diethylenglykoldimethylether verläuft unter vollständiger Retention am umlagernden Kohlenstoff-Atom.
2. Die Reaktion unterliegt fast keinen elektronischen Einflüssen, die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung von Phenylisonitril, p-Chlorphenylisonitril und p-Methoxyphenylisonitril lieferte eine Hammett-Beziehung

mit dem sehr kleinen p -Wert von $-0,12$, als Solvens kam ebenfalls Diethylenglykoldimethylether zur Verwendung.

3. Bei geeigneten Testsystemen (Cyclobutylisonitril) traten keine Gerüstumlagerungen auf.

4. Die Reaktionsgeschwindigkeit in der Gasphase sinkt bei Alkylsubstitution in der Reihenfolge

Ethyl ($k_{\text{rel}} = 7,8$) $\gg$ Methyl (5,6) $\gg$ iso-Propyl(2,6) $\approx$
iso-Butyl(2,5) $\gg$ tert.-Butyl ($k_{\text{rel}} = 1$)

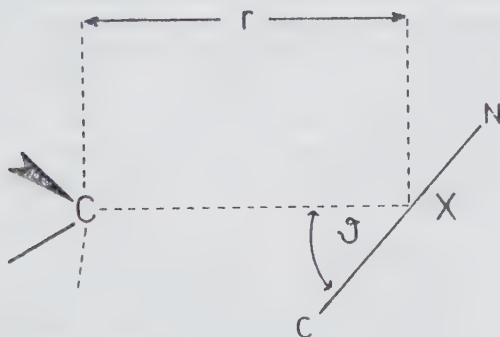
Sasaki¹³⁾ ermittelte für tert.-Butylisonitril und 1-Adamantylisonitril die Aktivierungsparameter $^+$, dabei überraschten nur die Werte im Falle des 1-Adamantylisonitrils ($\Delta S^\ddagger = -38,0$ e.u. $= -159,1$ J/Mol grd in Diethylenglykoldimethylether und $\Delta S^\ddagger = -23,5$ e.u. $= -98,4$ J/Mol grd in der Gasphase), der Wert von $\Delta S^\ddagger = -9,9$ e.u. $= -41,4$ J/Mol grd für tert.-Butylisonitril ähnelt dem Ergebnis von Rabinovitch.

⁺ Über die Zuverlässigkeit dieser Messung siehe auch unter "Diskussion und Interpretation der Ergebnisse"

Die theoretische Berechnung der Reaktionskoordinate der Isonitril-Nitril-Umlagerung

Die theoretische Berechnung der Reaktionskoordinate der Isomerisierung von Methylisonitril war exakt möglich, da es sich hier um ein System mit nur sechs Atomen handelt.

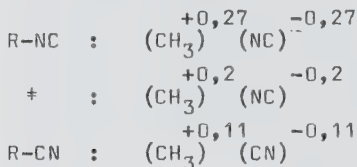
Liskow, Bender und Schaefer¹⁴⁾ legten für die ab-initio-SCF-Berechnung mit Hilfe eines nach Dunning und Huzinaga¹⁵⁾ optimierten Satzes von Basisfunktionen folgende Geometrien zugrunde:



1. C_{3v} -Symmetrie der CH_3 -Gruppe
2. CH-Abstand : 1,1 Å
3. NC-Abstand : 1,16 Å (ausgenommen für den Übergangszustand)
4. Winkel HCX : 109,5 ° (" " ")
5. X ist der Massenschwerpunkt der NC-Bindung
6. r ist der Bindungsabstand, der Winkel θ stellt die Reaktionskoordinate dar

Unter Variation der Parameter r und ϑ ($0-180^\circ$) wurde der energetisch günstigste Übergangszustand ermittelt. Die Berechnung lieferte folgende Werte :

1. Die Reaktion ist mit $17,4 \text{ kcal/Mol} = 72,8 \text{ kJ/Mol}$ exotherm
2. Der Übergangszustand liegt bei $\vartheta = 90^\circ$
3. Im Gegensatz zu van Dine und Hoffmann¹⁶⁾, die aus Hückel-Berechnungen eine totale Einebnung des wandernden C-Atoms ableiteten, bleibt die wandernde CH_3 -Gruppe fast pyramidal, der Winkel HCX beträgt 106° im Übergangszustand. Ein theoretisch berechneter Übergangszustand mit völlig eingeebnetem C-Atom liegt um $14,1 \text{ kcal}$ ungünstiger.
4. Die Ladungsverteilung ergibt sich wie folgt:



Dieses Ergebnis steht ebenfalls im Widerspruch zu van Dine Und Hoffmann¹⁶⁾, die eine deutliche Partialladung auf dem wandernden C-Atom errechneten ($+ 0,59$!).

Mindo 2 /SCF -Berechnungen durch Dewar¹⁷⁾ stützen aber die Werte von Liskow et.al. ,hier betrug die Ladung sogar nur $+0,19$, die Einebnung war mit nur $2,5^\circ$ noch geringer als durch Liskow errechnet.

Dipolmomente, sowie die Berechnung der Ionisationspotentiale an den einzelnen Schalen der inneren C-Atome¹⁴⁾, die direkt proportional zur positiven Ladung der betreffenden Atome sind^{19,20)}, widerlegen aber eindeutig eine hohe positive Partialladung am entsprechenden Kohlenstoff-Atom.

Experimentelle Befunde und theoretische Berechnungen⁺ ergeben demnach eine Struktur des Übergangszustandes, die weitgehend dem CH_5^+ ¹⁸⁾ entspricht. Die wandernde Gruppe behält unter sehr geringer Einebnung ihre prinzipiell pyramidale Geometrie bei, es tritt keine Ionisation auf. Wahrscheinlich ist vielmehr ein Übergangszustand cyclischer Natur, bei dem nur sehr geringe Ladungstrennung auftritt, jede im Fortschreiten der Reaktion erscheinende Ladungstrennung wird während kontinuierlicher geringer Umhybridisierung und Elektronenneuverteilung sofort kompensiert.

Der Übergangszustand kann thermisch allein durch Dehnung der $\text{C}_{\text{meth}}-\text{N}$ -bending-Schwingung erreicht werden.

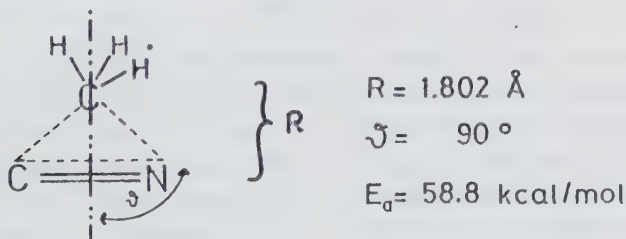


Abb. 1 Der Übergangszustand der Isonitril-Nitril-Umlagerung

⁺ ausgenommen die Ergebnisse von vanDine und Hoffmann

Exo/endo -Reaktivitätsverhältnisse an 2-Norbornansystemen

Unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Solvolyse von exo/endo-isomeren 2-Norbornanderivaten²²⁾ können zwar durch nichtklassische 1,6- σ -Beteiligung erklärt werden²³⁾, eine unterschiedliche Reaktivität bei der Peresterthermolyse²⁴⁾, der Azoalkanthermolyse²⁵⁾, der Criegee²⁶⁾ und der Beckmann-Umlagerung²⁷⁾ kann aber auch durch eine Torsionsbarriere²⁸⁾ zwischen dem 2-ständigen und dem Brückenkopf - Wasserstoff gedeutet werden.

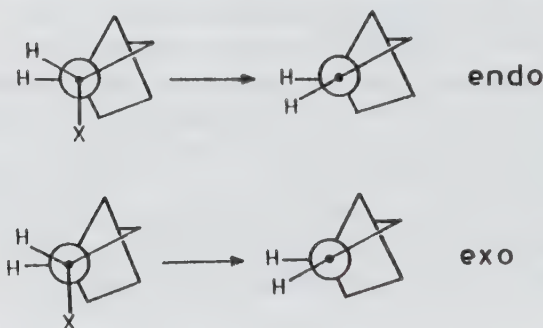
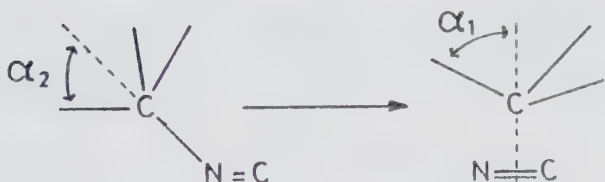


Abb. 2 Newman-Projektion, links Grundzustand
rechts Übergangszustand

Während der Einebnung eines 2-endo-Norbornanderivates muß sich der exo-ständige Wasserstoff am Brückenkopf-H vorbeibewegen, dies gilt nicht im Falle des exo-Isomeren. Bei allen Reaktionen, bei denen eine völlige oder partielle Einebnung im Übergangszustand stattfindet, sollte das exo/endo-Reaktivitätsverhältnis ein Indikator für das Ausmaß der Einebnung sein. Bei der Isonitril-Nitril-Umlagerung kann ein eventuell auftretendes exo/endo -Reaktivitätsverhältnis -größer als eins- nur mit dem Torsionseffekt, nicht aber mit nichtklassischer Beteiligung gedeutet werden, da im Übergangszustand dieser Umlagerung bereits ein pentakoordiniertes C-Atom vorliegt. Eine Erweiterung zum hexakoordinierten C-Atom gilt nach allen bisherigen Erkenntnissen als äußerst unwahrscheinlich.

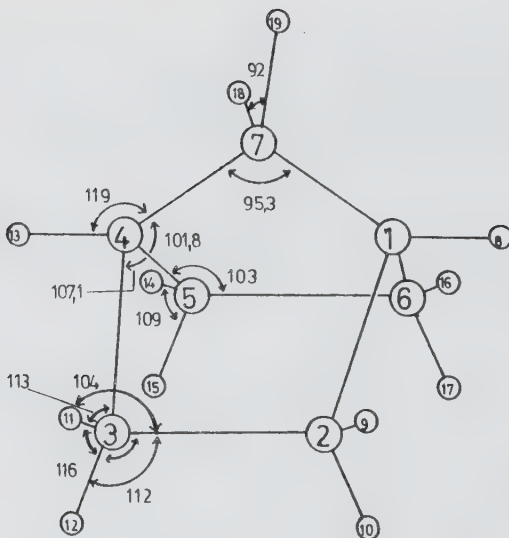
Abschätzung des Torsionseffektes und der Einebnung
im Übergangszustand von Sextettumlagerungen²⁷⁾

Der Übergangszustand der Isonitril-Nitril-Umlagerung kann so beschrieben werden:



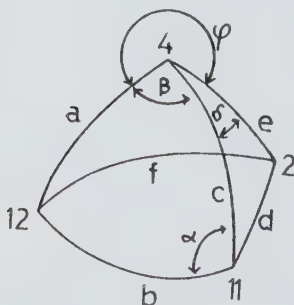
Die Einebnung beträgt $\alpha_1 - \alpha_2$

Zur Aufstellung der Energie-Torsionswinkel-Funktion müssen aus den bekannten Tetraederwinkeln²⁹⁾ des Norbornanmoleküls mit Hilfe der sphärischen Trigonometrie die Diederwinkel an der C(1) - C(2) -Bindung bestimmt werden.



Die Bindung an den Atomen C(1) u. C(2) bzw. C(3) u. C(4) können als Eckpunkt eines sphärischen Tetraeders betrachtet werden, dessen Seiten den Tetraederwinkeln und dessen Winkel den Diederwinkeln entsprechen.

Für Atom 3 gilt:

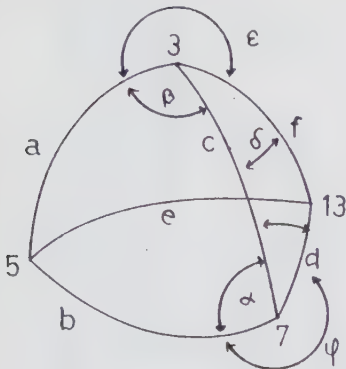


gegeben:

$$\begin{aligned} a &= 109^\circ & d &= 104^\circ \\ b &= 116^\circ & e &= 103^\circ \\ c &= 113^\circ & f &= 112^\circ \end{aligned}$$

gesucht: β , δ , γ

Für Atom 4 gilt:



gegeben:

$$a = 107,1^\circ$$

$$b = 101,8^\circ$$

$$c = b$$

$$d = 119^\circ$$

gesucht: β, ϵ, δ

Die Berechnung erfolgte nach dem Seitenkosinussatz, dem Winkelkosinussatz und dem Sinussatz.

Ergebnisse:

Atom 3

$$\beta = 130,7^\circ$$

$$\delta = 111,6^\circ$$

$$\varphi = 119,1^\circ$$

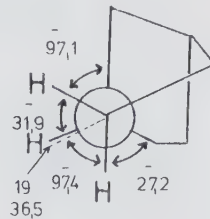
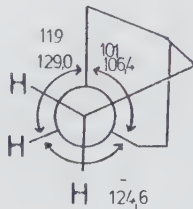
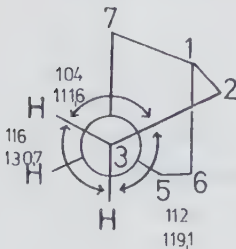
Atom 4

$$\beta = 106,4^\circ$$

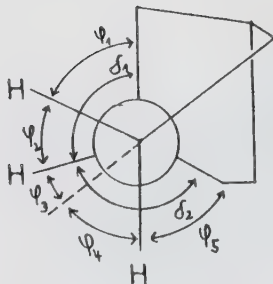
$$\epsilon = 124,6^\circ$$

$$\delta = 129^\circ$$

In die Zeichnung sind oben die Tetraederwinkel u. unten die Diederwinkel eingetragen:



Newman-Projektion entlang der C(3)-C(4)-Bindung



$$\psi_1 = 97,1^\circ$$

$$\psi_2 = 31,9^\circ$$

$$\psi_3 = 36,5^\circ$$

$$\psi_4 = 60,9^\circ$$

$$\psi_5 = 27,2^\circ$$

$$\delta_1 = 129,0^\circ$$

$$\delta_2 = 124,6^\circ$$

Die Winkel δ legen die Potentiale fest, die Winkel ψ , bzw. deren Änderung bestimmen die Einebnung.

Die Winkelabhängigkeit der Torsionsenergie kann als $\cos^2$ -Funktion angesetzt werden:

Für exo-H gilt:

$$E_0 = \epsilon_0 \cos^2 \frac{\pi \psi_1}{\delta_1} \quad (1) \quad E_0 = \text{Torsionsspannung im Grundzustand}$$

$$\Delta \epsilon_{\text{exo}} = \epsilon_0 \cos^2 \frac{(\pi (\psi_1 + \Delta \psi))}{\delta_1} - E_0 \quad (2) \quad 0 \leq \Delta \psi \leq \delta_1$$

$\Delta \psi$ ist die Einebnung

Für endo-H gilt:

$$\epsilon_0 \cos^2 \frac{\pi (\psi_5 + \Delta \psi)}{\delta_2} - E_0 = \Delta \epsilon_{\text{endo}} \quad (3)$$

$$0 \leq \Delta \psi \leq \psi_4$$

Der Unterschied ΔE der freien Aktivierungsenthalpien zwischen den Reaktionen der exo- und der endo-Verbindung beträgt:

$$\Delta E = \Delta \epsilon_{\text{exo}} - \Delta \epsilon_{\text{endo}} \quad (4)$$

Aus dem experimentell bestimmten Verhältnis $k_{\text{exo}}/k_{\text{endo}}$ läßt sich über die Beziehung

$$\Delta\Delta G^\ddagger = \ln \frac{k_{\text{exo}}}{k_{\text{endo}}} RT$$

der Unterschied in den freien Aktivierungsenthalpien beider Reaktionen berechnen.

Die bekannte Torsionsbarriere einer Methylgruppe in Alkanen³⁰⁾ von 3,6 kcal/mol ergibt für ein H-Atom den Wert von 1,2 kcal/mol

$$\text{Es gilt } E_{\text{rel.}} = \frac{\Delta\Delta G^\ddagger}{1,2}$$

Mit diesem Wert für $E_{\text{rel.}}$ erhält man aus den Gleichungen (1) bis (4) mit Hilfe eines speziellen Rechenprogrammes³¹⁾ nach H. Langhals die Änderung des Diederwinkels $\beta - \Pi$

Der Tetraederwinkel $\beta^\ddagger$ im Übergangszustand ergibt sich nach dem Seitenkosinussatz zu:

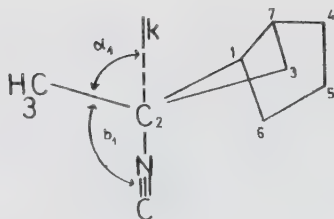
$$\cos \beta^\ddagger = \cos a \cos c + \sin d \sin c \cos \beta^\ddagger$$

$$\beta^\ddagger = \beta - \Pi$$

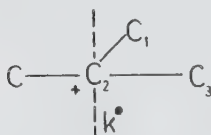
Aus dieser Beziehung folgt die Änderung des Tetraederwinkels $\beta^\ddagger$.

Zusammenhang zwischen Einebnung und Tetraederwinkel- änderung

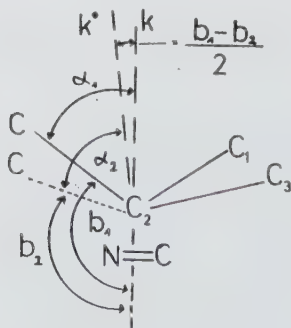
Im Ausgangszustand sei α_1 der Winkel zwischen der Geraden k durch N und C und der C(2)-C_{meth.}-Bindung, β_1 sei der Tetraederwinkel, und zu beachten ist, daß k nicht senkrecht auf der Ebene durch C(1)-C(2)-C(3) steht:



Bei einem vollständig einplanierten C-Atom 2 steht $k^\bullet$ senkrecht auf dieser Ebene:



Bei einer partiellen Einebnung beträgt der Winkel zwischen k und $k^\bullet$ genau die Hälfte der Änderung des Tetraederwinkels b , wie sich aus nachstehender Zeichnung ergibt:



Es gilt : $b_1 - b_2 + \alpha_1 = \alpha_2 + \frac{b_1 - b_2}{2}$

Bei einer aus dem exo/endo-Verhältnis rechnerisch ermittelten Änderung des Tetraederwinkels $b^\neq$ resultiert ergo eine Einebnung um $1/2 b^\neq$.

Exo/endo-Verhältnisse bei verschiedenen Reaktionen
am 2-Norbornansystem

Wie bereits erwähnt, bewirkt der unterschiedliche Grad der Einebnung des wandernden C-Atoms bei Umlagerungen ein verschieden stark ausgeprägtes exo/endo-Verhältnis. Dieser Effekt tritt nicht nur bei Umlagerungen, sondern auch bei der Thermolyse von Perestern und Azoverbindungen in Erscheinung. Hier erfährt das entstehende radikalische Zentrum ebenfalls eine Umhybridisierung nach sp^2 . Torsionseffekte sind gleichfalls nachweisbar, wie Tabelle 1 verdeutlicht.

Nach dem Reaktivitäts-Selektivitätsprinzip ³²⁾ sollte allerdings die vergleichende Diskussion von Selektivitäten bei verschiedenen Reaktionen, die bei differierenden Temperaturen untersucht wurden, mit größter Vorsicht oder besser gar nicht geführt werden, da die Selektivität von der Temperatur abhängig ist.

	$\frac{k_{\text{exo}}}{k_{\text{endo}}}$	T(°C)
Azoalkanthermolyse ²⁵⁾	6,6	200
Peresterthermolyse ²⁴⁾	3,5	110
Beckmann-Umlagerung ²⁷⁾	4,0	80
Criegee-Umlagerung ²⁶⁾	2,1	25

Tabelle 1: Exo/endo-Verhältnisse bei verschiedenen
Reaktionen unsubstituierter 2-Norbornyllderivate

Für die Beckmann-Umlagerung bedeutet dies eine Einebnung von 7^0 , für die Criegee-Umlagerung von $2,8^0$

Modellwahl und Problemstellung

Bei der Isonitril-Nitril-Umlagerung wird ohne vorgelagerte Reaktionen direkt umgelagert, unterschiedliche Reaktivitäten an verschiedenen gespannten Brückenkopfsystemen stellen ein direktes Maß für den Grad der Einebnung im Übergangszustand dar.

Exo/endo-Reaktivitätsunterschiede müssen nur mit dem Torsionseffekt interpretiert werden, das exo/endo-Verhältnis ist Gradmesser für die Einebnung.

Durch die Bestimmung der Umlagerungsgeschwindigkeit für verschiedene aliphatische und Brückenkopfisonitrile, sowie der isomeren 2-Norbornylisonitrile sollte die Polarität dieser "gesättigten Umlagerung" und die Hybridisierung des umlagernden C-Atoms im Übergangszustand abgeschätzt werden.

Ferner sollten die stark negativen Entropiewerte aus der Literatur überprüft, durch die Bestimmung weiterer Aktivierungsparameter anderer Brückenkopfsysteme ergänzt werden.

Versuche zur Konzentrationsabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bei der thermischen Isomerisierung von 1-Adamantylisonitril sollten klären, ob die stark negativen Entropiewerte gegebenenfalls mit einer Assoziatbildung im Übergangszustand in Zusammenhang stehen.

Synthesen der Carbonsäuren

Exo-2-Norbornancarbonsäure, endo-2-Norbornancarbonsäure

1-Norbornancarbonsäure

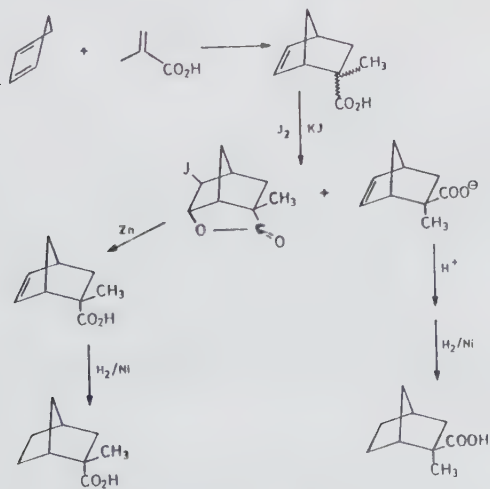
Siehe Teil B dieser Arbeit

Exo-2-Methyl-2-endo-norbornancarbonsäure und

endo-2-Methyl-2-exo-norbornancarbonsäure

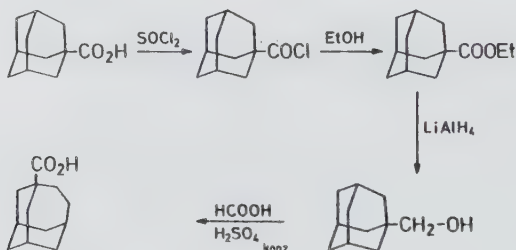
Monomerisiertes Cyclopentadien und Methacrylsäure wurden in einer Diels-Alder-Reaktion zum Isomerengemisch der 2-Methyl-2-norbornencarbonsäure umgesetzt.³⁵⁾

Die Isomerentrennung erfolgte über die Jodlactonbildung, katalytische Hydrierung lieferte die exo-2-Methyl-2-endo-norbornencarbonsäure und die endo-2-Methyl-2-exo-norbornencarbonsäure.



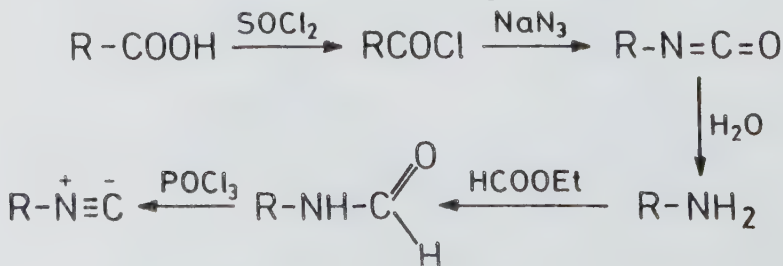
3-Homoadamantancarbonsäure 27)

1-Adamantancarbonsäure wurde über das Säurechlorid in den Ethylester überführt. Reduktion mit LiAlH_4 lieferte 1-Adamantylmethanol, das in gezielter Synthese nach Langhals²⁷⁾ durch eine Koch-Haaf-Reaktion³⁵⁾ zu 3-Homoadamantancarbonsäure ringerweitert wurde.

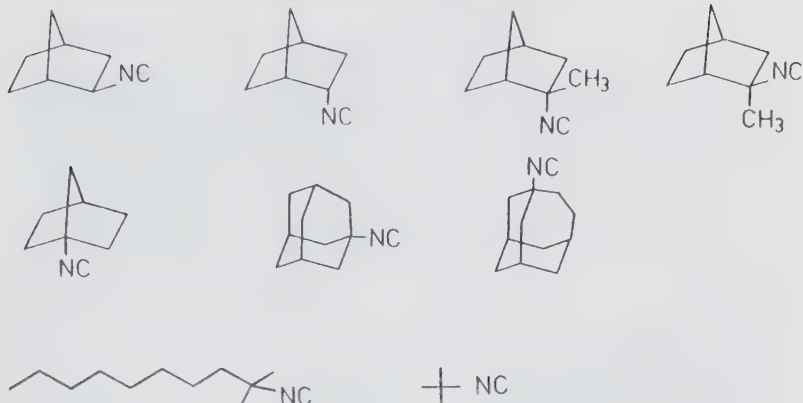


Synthesen der Isonitrile

Aus den Carbonsäuren wurden in jeweils 4-stufigen Synthesen die Isonitrile synthetisiert. Nach Herstellung der Carbonsäurechloride gelangte man über Curtiusabbau³⁶⁾ zu den Aminen, nach Formylierung mit Ameisensäureethylester³⁷⁾ erhielt man durch Dehydratisierung mit POCl_3 die Isonitrile³⁸⁾.

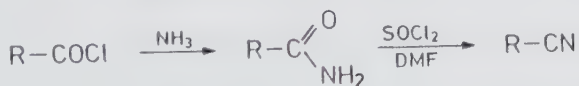


Dargestellt wurden folgende Isonitrile:



Darstellung der Nitrile als Vergleichssubstanzen

Aus den Carbonsäurechloriden waren die Carbonsäureamide ³⁹⁾ durch Aminolyse zugänglich, anschließende Dehydratisierung gelang mit SOCl_2 ⁴⁰⁾.



Produktanalyse

Qualitative Produktanalyse

a) exo- und endo-2-Norbornylisonitril

Die 7 Halbwertszeiten zersetzten Proben⁺ hatten sich ohne exo/endo-Isomerisierung zu den korrespondierenden Nitrilen umgesetzt, wie mit Hilfe der Gaschromatographie (Säule: Carbowax 20 M 2%, Trägermaterial Voroport, Säulentemperatur 120°C) eindeutig nachgewiesen werden konnte.

Die Retentionszeiten betrugen unter den oben genannten Bedingungen:

2-exo-Norbornylisonitril: 12,5 min.

2-endo-Norbornylisonitril: 13,5 min.

2-exo-Norbornylitril: 16 min.

2-endo-Norbornylitril: 18,2 min.

Als Nebenprodukt⁺⁺ entstand eine Substanz zu ca. 15% mit einer Retentionszeit von 6,5 min., die nicht näher identifiziert werden konnte; mit Sicherheit handelt es sich nicht um Norbornen, wie durch das Gaschromatogramm eines Gemisches der zersetzten Probe mit Norbornen gezeigt wurde.

b) Endo-2-Methyl-2-exo-norbornylisonitril

Die Proben wurden ebenfalls 7 Halbwertszeiten zersetzt⁺.

Die GC-Bedingungen waren bis auf die Säulentemperatur (130°C) identisch.

Retentionszeiten:

2-endo-Methyl-2-exo-norbornylisonitril: 10,8 min.

2-endo-Methyl-2-exo-norbornylitril: 14,0 min.

Der Hauptanteil an unbekanntem Nebenprodukt betrug insgesamt 11,9%, dabei entfielen 8% auf ein Produkt mit einer Retentionszeit von 5,8 min.

⁺ Die Meßtemperatur betrug 200°C, als Solvens diente n-Hexadecan

⁺⁺ Das Nebenprodukt entstand bei beiden Isomeren.

Quantitative Produktanalyse

2-endo-Methyl-2-exo-Norbornylisonitril

Die Bestimmung erfolgte auf einer Säule SE 30 15 % 2m, Trägermaterial Kieselgur, Säulentemperatur 130⁰ C, Tridecan erwies sich als geeigneter Standard. (genaue Ausführung siehe Seite 61 im präparativen Teil)

Retentionszeiten: Isonitril: 18,1 min.

Nitril : 22,0 min.

Standard : 26,6 min.

Ergebnis: nach 7 Halbwertszeiten bei 200⁰ C hatten sich 82,5 % des Isonitrils zum Nitril umgelagert, 5,6 % an nicht isomerisiertem Isonitril blieb zurück, der Anteil an unbekannten Nebenprodukten betrug 11,9 % .

Kinetische Meßmethode

Siehe Teil B Seite 36

Alle Messungen mit Ausnahme der Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Isomerisierungsgeschwindigkeit von 1-Adamantylisonitril wurden bei konstanter Konzentration von $6,2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Isonitril in n-Hexadecan durchgeführt. Die Bestimmung der Konzentration erfolgte mit IR-spektroskopischer Verfolgung der Isonitrilbande bei ca. 2200 cm^{-1} .

Das Hauptproblem bestand in einer sehr sorgfältigen Fixierung des IR-Gerätes auf λ_{max} der ausgesprochen scharfen Isonitrilbande, dies gelang jedoch, wie durch die Eichgeraden und die ermittelte Linearität belegt wird.

Die Konzentrationsabhängigkeitsbestimmungen erfolgten mit Hilfe einer Verdünnungsreihe, die Konzentration von 1-Adamantylisonitril wurde so zwischen $1,0 \cdot 10^{-4}$ und $12,4 \cdot 10^{-4}$ variiert.

Meßergebnisse

Exo/endo-Verhältnisse bei 200 ° C

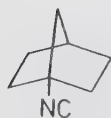
Das Verhältnis $\frac{k_{\text{exo}}}{k_{\text{endo}}}$ betrug im Falle der

2-Norbornylisonitrile	1,21, im Falle der 2-Methyl-2-
Norbornylisonitrile	1,42

Messungen der Konzentrationsabhängigkeit der Isomerisierungsgeschwindigkeit von 1-Adamantylisonitril

Es konnte kein linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration und der Umlagerungsgeschwindigkeit festgestellt werden, da die Werte trotz mehrfacher Reproduktion (es wurden insgesamt ca. 40 Messungen durchgeführt) stark streuten. Es ergab sich kein Hinweis auf die vermutete direkte Proportionalität zwischen Konzentration und Umlagerungsgeschwindigkeit, eher darf das Gegenteil angenommen werden. Bei einer Konzentration von $1,0 \cdot 10^{-4}$ Mol/l lagert 1-Adamantylisonitril ungefähr drei mal schneller um als bei 12-fachen Konzentration. ,

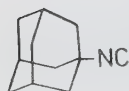
Aktivierungsparameter



(1)

	in kcal/Mol bzw. e.u.	in kJ/Mol bzw. J/Mol grd
$\Delta H^\ddagger = 20,74 \pm 0,44$		$= 86,82$
$\Delta S^\ddagger = -30,06 \pm 0,96$		$= -125,83$
$r = -0,9993$		

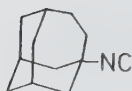
Temperaturbereich 160-200⁰ C ⁺



(2)

$\Delta H^\ddagger = 23,92 \pm 0,94$	$= 100,13$
$\Delta S^\ddagger = -23,5 \pm 2,06$	$= -98,37$
$r = -0,9984$	

Temperaturbereich : 170-200⁰ C



(3)

$\Delta H^\ddagger = 27,06 \pm 0,34$	$= 113,28$
$\Delta S^\ddagger = -14,76 \pm 0,73$	$= -61,79$
$r = -0,9986$	

Temperaturbereich 170-200⁰ C



(4)

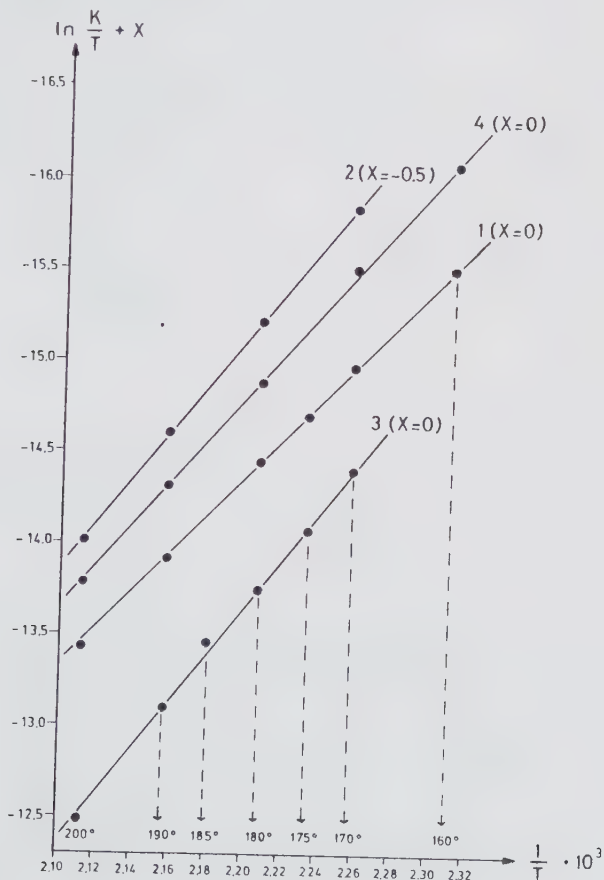
$\Delta H^\ddagger = 25,00 \pm 0,81$	$= 104,65$
$\Delta S^\ddagger = -23,5 \pm 1,7$	$= -98,37$
$r = -0,9991$	

Temperaturbereich 160-200⁰ C

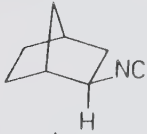
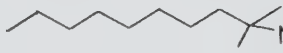
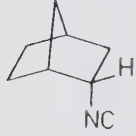
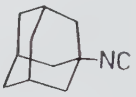
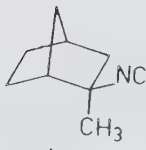
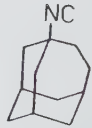
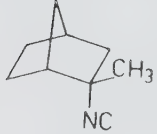
⁺ Alle Messungen erfolgten bei der Konzentration von 6,2 10⁻⁴ Mol/l in n-Hexadecan

Graphische Darstellung der Bestimmung der Aktivierungsparameter von 1-Norbornyl-, 1-Adamantyl-, 3-Homoadamantyl- und tert.-Butylisonitril

(numerische Kennzeichnung der Isonitrile 1-4 siehe Seite 24)



Übersicht über alle bestimmten Geschwindigkeitskonstanten
der Isonitril-Nitril-Umlagerung in n-Hexadekan bei 200⁰ C

<u>Isonitril</u>	<u>$k_1 10^4$</u>	<u>Isonitril</u>	<u>$k_1 10^4$</u>
	12,4	 NC	12,0
	10,25		6,34 ++
	8,84		18,2
	6,21		
	7,07	 NC	5,12 ⁺

+ Lit. 12) 0,34 Lit. 13) 1,12

++ Lit. 13) 5,06

Berechnung der Einebnung im Übergangszustand
der Umlagerung exo/endo -isomerer 2-Norbornyl-
isonitrile aus dem exo/endo -Verhältnis

Aus dem experimentell ermittelten $k_{\text{exo}}/k_{\text{endo}}$ -Verhältnis läßt sich nach dem auf Seite 13 angegebenen Verfahren die Änderung des Tetraederwinkels und damit die Einebnung bestimmen.
Für das exo/endo -Verhältnis von 1,21 ergibt sich eine Änderung des Tetraederwinkels von $3,5^\circ$, die Einebnung beträgt somit $1,75^\circ$.

Fehlerbetrachtung

Bei jeder Fehlerbetrachtung ergeben sich prinzipiell zwei Arten von Fehlern

- a) der systematische Fehler und
- b) der statistische Fehler

Der systematische Fehler einer Meßmethode kann allenfalls abgeschätzt, aber nicht genau bestimmt werden, wäre er genau bestimmbar, so könnte das Meßergebnis korrigiert werden und wäre fortan nicht mehr mit einem Fehler behaftet.

Der statistische Fehler ist mit mathematischen Methoden genau bestimmbar, sagt aber vergleichsweise sehr wenig über den tatsächlichen Fehler aus.

Wird eine Serie von Messungen unter den gleichen Bedingungen (Temperatur, Konzentration, Meßmethode) durchgeführt, so läßt sich mit der Angabe des statistischen Fehlers ein relativer Vergleich über die Güte der einzelnen Meßergebnisse durchführen. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit sowohl bei der Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten als auch der Aktivierungsparameter jeweils der statistische Fehler angegeben.

Es soll jedoch noch eine grobe Abschätzung der systematischen Fehler erfolgen.

Der systematische Fehler der Temperatur bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten kann vernachlässigt werden, da er vermutlich wesentlich kleiner ist (die Temperaturkonstanz war bis auf $0,01^{\circ}\text{C}$ überprüfbar) als der Fehler bei der die Konzentration bestimmenden Durchlässigkeit bei der IR-Messung.

Der Meßfehler bei der Anwendung der IR-spektroskopischen Methode liegt ungefähr in der Größenordnung von 3-5 %. Für die Aktivierungsparameter ,die sämtlich durch mindestens 4 Messungen in einem Intervall von 30 -40° C bestimmt wurden ergeben sich trotz geringer statistischer Fehler abgeschätzte systematische Fehler von ca. 5 % für

$\Delta H^\ddagger$ und von mindestens 10 % für $\Delta S^\ddagger$.

Darüber darf auch die gute lineare Beziehung in den jeweiligen Eyring-Diagrammen nicht hinwegtäuschen. Die Diskussion von Entropiewerten ist also in Fällen mit geringem Absolutwert für $\Delta S^\ddagger$ mit äußerster Vorsicht zu führen.

Da im vorliegenden Falle aber sehr hohe Absolutwerte für die Aktivierungsentropie ermittelt wurden, darf man davon ausgehen, daß selbst Fehler von 10 oder gar 20 % die Hauptaussagen nicht schmälern.

Diskussion und Interpretation der Ergebnisse

1. Sekundäre Isonitrile(2-Norbornyl-) lagern in Übereinstimmung mit der Literatur schneller um als tertiäre (1-Norbornyl,1-Adamantyl,tert.-Butyl-) Isonitrile .

2.Die aus dem exo/endo-Verhältnis abgeschätzte Einebnung beträgt $1,75^{\circ}$, ist also vermutlich noch geringer, als theoretisch berechnet($3,5$ bzw. $2,5^{\circ}$) .

Die Einebnung und damit auch die positive Partialladung am wandernden C-Atom ist deutlich geringer als bei der Beckmannumlagerung(7°) und etwas kleiner als bei der Criegee-Umlagerung ($2,8^{\circ}$).

3.Der geringe Reaktivitätsunterschied zwischen tert.-butyl-,1-Norbornyl- und 1-Adamantylisonitril deutet ebenfalls darauf hin, daß im Übergangszustand annähernd sp^3 -Hybridisierung bestehen bleibt.Bei partieller Einebnung dürften die typischen Brückenkopfreaktivitäten erwartet werden : Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Brückenkopfspannung.Dieses Phänomen findet sich sogar bei der nur etwas polarerer Criegee-Umlagerung,dort lagert 1-Norbornyl mit dem Faktor 10^3 langsamer um als tert.-Butyl.²⁶⁾

4. In guter Übereinstimmung mit dem " 3-Homoadamantyl-effekt " bei der Beckmann-Umlagerung- dieses System lagert 88 mal schneller um als tert.-Butyl - wurde in der vorliegenden Arbeit für die Isonitril-Umlagerung ebenfalls ein beschleunigender Faktor (≈ 3) ermittelt.

Es ist denkbar,daß das 3-Homoadamantylsystem das Bestreben zeigt, im Übergangszustand stärker einzuebnen als die anderen,"normalen" Isonitrile,da bei diesem System die Ringspannung im Übergangszustand durch Einebnung geringer wird.^{27,33)}

4. Für 1-Adamantylisonitril wurde mit $\Delta S^{\ddagger} = -23,5$ e.u. ebenfalls ein stark negativer Entropiewert ermittelt, wenn auch der entsprechende Literaturwert¹³⁾ noch deutlich stärker negativ war ($-38,0$ e.u.).

Beim tert.-Butylisonitril erhielt man hingegen mit $\Delta S^{\ddagger} = -23,5$ e.u. einen negativeren Wert als aus der Literatur¹³⁾ bekannt war ($\Delta S^{\ddagger} = -9,9$ e.u.).

Die Literaturwerte dürfen jedoch als unzuverlässig gelten, da in einem Falle nur bei drei Temperaturen über ein Intervall von 20° C gemessen wurde, die lineare Korrelation war mit $r = -0,996$ ausgesprochen schlecht.¹³⁾

Im anderen Falle (tert.-Butylisonitril) wurden die Aktivierungsparameter gar nur mit zwei(!) Meßpunkten bestimmt.¹³⁾

1-Norbornyl- ($-30,06$ e.u.) und 3-Homoadamantylisonitril ($-14,76$ e.u.) zeigen gleichfalls deutlich negative Aktivierungsentropien.

5. Stark negative Aktivierungsentropien (unter -20 e.u.) könnten z.B. aus einer Assoziatbildung im Übergangszustand resultieren. Die einer etwaigen Assoziatbildung entsprechende Konzentrationsabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten konnte im Falle des 1-Adamantylisonitrils nicht bestätigt werden, eine lineare Korrelation zwischen k_1 und der Konzentration im Bereich $1 \cdot 10^{-2}$ bis $12 \cdot 10^{-2}$ Mol/l ergab sich nicht. Trendmäßig kann sogar ausgesagt werden, daß steigende Konzentration die Geschwindigkeit der Umlagerung verringert.

Die Aufnahme eines temperaturabhängigen IR-Spektrums bei Assoziatbildung sollte sich die Kraftkonstante der NC-Schwingung verändern- war in den erforderlichen Temperaturbereichen apparativ nicht möglich.

Somit konnte die Ursache für die extrem negativen Aktivierungsentropien nicht geklärt werden, auch Vergleiche mit der ebenfalls unpolaren ($\rho = -0,6$) Curtius-Umlagerung aromatischer und aliphatischer Säureazide³⁴⁾ ($\Delta S^\ddagger = 5 \text{ e.u.}$) und der deutlich polareren ($\rho = -2,3$) Beckmann-Umlagerung²⁷⁾ ($\Delta S^\ddagger = -10 \text{ e.u.}$) lassen keine plausible Interpretation zu.

Es darf aber festgestellt werden, daß durch die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Resultate sowohl die theoretischen Berechnungen als auch die aus den experimentellen Daten gefolgerten Überlegungen bezüglich der Polarität und der Hybridisierung des Übergangszustandes der Isonitril-Nitril-Umlagerung weiter gestützt wurden.

Es kann als gesichert gelten, daß bei dieser Umlagerung im Zustand höchster Energie nahezu sp^3 -Hybridisierung am umlagernden Kohlenstoffatom besteht, die positive Partialladung an diesem C-Atom ist deutlich kleiner als bei der Beckmann-, Criegee- und Curtius-Umlagerung.

II. Experimenteller Teil

Experimenteller Teil

1. Synthesen der Carbonsäuren

1.1. Endo-2-Norbornancarbonsäure

1.1.1. Exo-und endo-2-Norbornancarbonsäure-Isomerengemisch⁴¹⁾
132,2 g (2,0 Mol) frisch destilliertes Cyclopentadien⁴²⁾

gelöst in 300 ml Ether, wurden in einem 1-l Dreihalskolben (mit Rührer, Tropftrichter und Innenthermometer) vorgelegt. Innerhalb von 30 min. ließ man 144,1 g (2,0 Mol) Acrylsäure (versetzt mit 1 g Hydrochinon zur Stabilisierung) zutropfen. Nach ca. 25 min. erwärmte sich die Lösung zum Sieden, das erst nach weiteren 10 min. nachließ. Es wurde über Nacht stehen gelassen und nach dem Abziehen des Ethers destilliert.

Sdp. 139°C / 16 Torr Lit.⁴¹⁾ Sdp. 128,5°C / 13 Torr

Ausbeute: 264,1 g (95%) Lit.⁴³⁾ 95 %

1.1.2. Jodlacton der endo-2-Norbornancarbonsäure⁴⁴⁾

In einem 4 l -Dreihalskolben (mit Tropftrichter, Rührer) wurden 264,1 g (1,95 Mol) des Isomerengemisches aus 1.1.1. in einer NaHCO₃-Lösung (172 g NaHCO₃ in 1320 ml H₂O) gelöst. Innerhalb von 3 h ließ man unter Rühren eine warme KJ₃-Lösung (400 g J₂ und 263 g KJ in 625 ml H₂O) solange zutropfen, bis die Jodfarbe auch in der wäßrigen Phase erhalten blieb. Das Jodlacton schied sich als tiefbraunes Öl ab. Nach 1,5 h Rühren trennte man das Öl im Scheidetrichter ab. Es wurde nun 4 mal mit je 300 ml Methylenchlorid extrahiert, überschüssiges Jod mit einer 10%-igen Na₂S₂O₃-Lösung entfernt, bis beide Phasen eine hellgelbe (fast farblos) Farbe zeigten. Die organische Phase wurde nun 2 mal mit 400 ml 1 n NaOH, 2 mal mit je 300 ml H₂O gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels kristallisierte der ölige Rückstand bei -60°C.

Schmp. 55°C (Ethanol/Petrolether 1:1) Lit.⁴⁵⁾ 58-59°C

Ausbeute: 266,0 g (56 % endo-Isomeres bei quantitativer Jodlactonbildung) Lit.⁴⁶⁾ 60% Aufarbeitung der wäßrigen Phase siehe unter 1.2.

1.1.3. Endo-2-Norbornencarbonsäure⁴⁷⁾

265,0 g (0,99 Mol) Jodlacton, gelöst in 580 ml Eisessig, wurden in einem 2 l -Dreihalskolben (mit Rührer, Innenthermometer und einem Glastrichter mit drehbarer Spindel zur dosierten Zugabe von fein pulverisierten Feststoffen) vorgelegt. Innerhalb 1 h gab man unter Eiskühlung 146,0 g (2,24 Mol) Zinkstaub so zu, daß die Innentemperatur nicht über 26° C stieg. nach 4,5 h Rühren wurde das vom Feststoff getrennte Filtrat mit 1,1 l H₂O verdünnt. Nun extrahierte man 4 mal mit je 200 ml Methylenchlorid. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde die Säure destilliert.

Sdp. 132° C / 14 Torr Lit.⁴⁵⁾ Sdp. 121,5° C / 9 Torr

Ausbeute: 56,0 g (35%) Lit.⁴⁵⁾ 70%

1.1.4. Endo-2-Norbornancarbonsäure⁴⁸⁾

56,0 g (0,41 Mol) endo-2-Norbornencarbonsäure in 50 ml Eiessig wurden in einem 500 ml -Kolben bei Normaldruck der katalytischen Hydrierung mit Raney-Nickel unterzogen, es wurden 8,9 l H₂ aufgenommen (0,42 Mol). Nach dem Abnutschen des Katalysators gab man die doppelte Menge Wasser zu der grünen (Nickelacetat) Lösung, dabei fiel die Säure als kristalliner weißer Niederschlag aus. Nach Zugabe von etwas konz. HCl saugte man die Säure ab und trocknete sie einen Tag bei 40° C im Wasserstrahlvakuum.

Schmp. 62° C Lit.⁴⁵⁾ 62-65° C

Ausbeute: 49,0 g (88%) Lit.⁴⁵⁾ 70 %

1.2. Exo-2-Norbornancarbonsäure

1.2.1. Exo-2-Norbornencarbonsäure⁴⁵⁾

Die wäßrige Phase aus der Jodlactonbildung (1.1.2.) wurde mit 10 %-iger wäßriger Na₂S₂O₃-Lösung bis zur völligen Entfärbung ausgeschüttelt, mit konz. HCl angesäuert und 4 mal mit je 400 ml Ether extrahiert. Der Etherextrakt wurde wieder mit 10 %-iger Na₂S₂O₃-Lösung gewaschen und über CaCl₂ getrocknet.

Nach dem Abziehen des Ethers destillierte man die Säure im Vakuum, die Destillationsbrücke mußte mit Heißwasser gekühlt werden, da die Säure auskristallisierte.

Sdp. 136-138°C / 15 Torr Lit.⁴⁵⁾ Sdp. 77°/ 0,3 Torr

Ausbeute: 50,1 g (40%) Lit.⁴⁵⁾ 80%

1.2.2. Exo-2-Norbornancarbonsäure⁴⁸⁾

Darstellung siehe 1.1.4.

Ansatz: 40,2 g (0,35 Mol) exo-2-Norbornancarbonsäure in

60 ml Eisessig, H₂-Aufnahme 7,0 l (0,32 Mol)

Schmp. 56°C Lit.⁴⁸⁾ 58° C

Ausbeute : 24,6 g (70%) Lit.⁴⁸⁾ 95%

1.3. 1-Norbornancarbonsäure⁴⁹⁻⁵¹⁾

1.3.1. Exo-2-Bromo-1-norbornancarbonsäure^{49,51)}
55,4 g (0,35 Mol) endo-2-Norbornancarbonsäure (diese Säure

wurde zuvor 3 Wochen im Exsiccator über P₂O₅ getrocknet, das verwendete P₂O₅ wurde mehrfach gewechselt) wurden mit 1 ml PCl₃ und 21,4 ml absolutem (mit H₂SO₄ konz. geschüttelt und destilliert) Brom für 10 h auf 80° C erwärmt. Um zu verhindern, daß Brom vorzeitig aus der Mischung entweicht, mußten zwei Intensivkühler aufgesetzt werden. Anschließend gab man noch 13 ml abs. Brom zu und erwärmte weitere 2 h auf 90° C.

Das überschüssige Brom wurde im Wasserstrahlvakuum unter Verwendung eines Schleppers (Toluol) abgezogen, wobei darauf zu achten war, daß bei der nachfolgenden Umkristallisation der Carbonsäure (aus Toluol) das Lösungsmittel nicht über 90°C erhitzt wurde.

Schmp. 148°C Lit.⁴⁹⁾ 141-143 °C Lit.⁵⁰⁾ 154-155°C

Ausbeute: 40,4 g (46,7 %) Lit.⁵⁰⁾ 46 %

1.3.2. 1-Norbornancarbonsäure⁵¹⁾

40,3 g (0,165 Mol) exo-2-Bromo-1-norbornancarbonsäure wurden in einem 1 l-Dreihalskolben in 400 ml Eisessig gelöst. 80,5 g (1,23 Mol) Zinkstaub wurde innerhalb von 25 min. unter Rühren hinzugegeben und es wurde über Nacht weiter gerührt, nachdem zuvor 250 ml Wasser hinzugefügt worden waren.

Die Lösung wurde 4 mal ,der feste Rückstand 3 mal mit je 75 ml Methylenchlorid extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinigten Extrakte wurde das Lösungsmittel abgezogen und der ölige Rückstand 2 mal durch Sublimation im Ölpumpenvakuum (80° C Badtemp.) gereinigt.

Schmp. 106-109° C Lit. ⁴⁹⁾ 111-112° C

Ausbeute: 22,6 g (71%) Lit. ⁵¹⁾ 91%

1.4. Endo-2-Methyl-2-exo-norbornencarbonsäure

1.4.1. Exo- und endo-2-Methyl-2-norbornencarbonsäure-Isomerengemisch ⁴⁷⁾

43,1 g (0,5 Mol) Methacrylsäure und 33,05 g (0,5 Mol) frisch destilliertes Cyclopentadien wurden unter Zusatz von 4 g Hydrochinon 6 h im Autoklaven auf 150° C erhitzt. Das Adduktgemisch löste man in Na₂CO₃-Lösung. Anschließend wurde angesäuert, wobei die Säure als weißer Niederschlag ausfiel.

Schmp. 49° C Lit. ⁴⁷⁾ 41-57° C

Ausbeute: 61,1 g (80%) Lit. ⁴⁷⁾ 82%

1.4.2. Jodlacton der exo-2-Methyl-2-endo-norbornencarbonsäure ⁴⁷⁾

61,1 g (0,405 Mol) 2-Methyl-2-norbornencarbonsäure-Isomerengemisch wurden in wäßriger Na₂CO₃-Lösung gelöst. Innerhalb von 2,5 h Rühren tropfte man dazu eine Lösung von 54,0 g J₂ und 92,0 g KJ in 350 ml Wasser ,bis die Jodfarbe auch in der wäßrigen Phase erhalten blieb. Der dunkelbraune Feststoff des Jodlactons wurde mit Ether extrahiert und der Etherextrakt zur Entfernung des überschüssigen Jods mit 10 %-iger wäßriger Na₂S₂O₃-Lösung ausgeschüttelt. Nach dem Abrotieren des Ethers kristallisierte man aus Essigester um.

Schmp. 81° C Lit. ⁴⁷⁾ 85° C

Ausbeute: 40,05 g (35 % bei quantitativer Jodlactonbildung)
Lit. ⁴⁶⁾ 35 %

1.4.3. 2-Exo-Methyl-2-endo-Norbornencarbonsäure⁴⁷⁾

Darstellung siehe 1.1.3.

Ansatz: 40,05 g (0,14 Mol) Jodlacton, 26 g (0,4 Mol) Zinkstaub
90 ml Eisessig.

Die Säure fiel nach dem Abziehen des Lösungsmittels als
Feststoff aus.

Schmp. 102°C (aus Petrolether/Methylenchlorid) Lit.⁴⁷⁾ 109°C

Ausbeute: 17,8 g (83,5 %) Lit. keine Angabe

1.4.4. 2-Exo-Methyl-2-endo-Norbornancarbonsäure⁴⁷⁾

Darstellung siehe 1.1.4.

Ansatz: 17,8 g (0,116 Mol) 2-Exo-Methyl-2-endo-Norbornen-
carbonsäure. H₂-Aufnahme: 2,5 l (0,112 Mol)

Schmp. 86°C Lit. 53) 93-94°C

Ausbeute: 16,05 g (89,5 %) Lit. keine Angabe

1.5. 2-Endo-Methyl-2-exo-Norbornancarbonsäure

1.5.1. 2-Endo-Methyl-2-exo-Norbornencarbonsäure⁴⁷⁾

Die vom Jodlacton (siehe 1.4.2.) befreite wäßrige Lösung
wurde angesäuert, die als Öl anfallende Säure mit Ether ex-
trahiert und nach dem Abziehen des Ethers aus Petrolether/
Methylenchlorid umkristallisiert.

Schmp. 80°C (Lit. ⁴⁷⁾ 85-86°C)

Ausbeute: 38,0 g (96 %) Lit.⁴⁷⁾ 92 %

1.5.2. 2-Endo-Methyl-2-exo-Norbornancarbonsäure⁴⁷⁾

Darstellung siehe 1.1.4.

Ansatz: 38,0 g (0,25 Mol) 2-Endo-Methyl-2-exo-Norbornencar-
bonsäure. H₂-Aufnahme: 5,2 l (0,23 Mol)

Schmp. 47°C (Rohprodukt) Lit. ⁴⁷⁾ 52°C

Ausbeute: 36,05 g (93,5 %) Lit.⁴⁷⁾ 90 %

1.6. 3-Homoadamantancarbonsäure

1.6.1. 1-Adamantancarbonsäurechlorid⁵⁴⁾

100,0 g (0,555 Mol) 1.-Adamantancarbonsäure wurden mit 110
ml Thionylchlorid unter Zusatz von einem Tropfen abs.DMF
5 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abziehen des überschüs-
sigen Thionylchlorids mit Benzol wurde das Rohprodukt ohne
weitere Reinigung weiter umgesetzt.

1.6.2. 1-Adamantancarbonsäureethylester⁵⁴⁾

Das rohe Säurechlorid aus 1.6.1. wurde vorsichtig tropfenweise mit insgesamt 200 ml (3,45 Mol) absolutem Ethanol versetzt. Bereits nach Zugabe von 40-45 ml Ethanol verflüssigte sich die Reaktionsmischung unter Wärmeentwicklung. Die Mischung wurde nach vollständiger Zugabe des Ethanols noch ca. 3 h unter Rückfluß gekocht und nach dem Erkalten in 2 l Wasser gegossen. Der Ester wurde in ca. 300 ml Ether aufgenommen. Nach Waschen der Etherphase mit K_2CO_3 -Lösung und Wasser sowie Trocknen über $MgSO_4$ wurde der Ether abgezogen und der Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert.

Sdp. $83^\circ C$ / 0,3 Torr (Lit.⁵⁴⁾ Sdp. $122^\circ C$ / 9 Torr

n_D^{24} : 1,4889 (Lit.⁵⁴⁾ n_D^{20} : 1,4895

Ausbeute: 100,5 g (98 %) Lit.⁵⁴⁾ 88%

1.6.3. 1-Adamantylcarbinol⁵⁴⁾

30,1 g (0,734 Mol) $LiAlH_4$, suspendiert in 600 ml absolutem Ether, wurden langsam mit einer Lösung von 100,0 g (0,5 Mol) 1-Adamantancarbonsäureethylester in 500 ml absolutem Ether versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 3 h unter Rückfluß gekocht und anschließend vorsichtig mit Wasser hydrolysiert. Es wurde vorsichtig mit halbkonzentrierter H_2SO_4 angesäuert, bis zwei klare Phasen entstanden. Die Etherphase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase noch vier Mal mit Ether extrahiert. Nach Waschen der vereinigten Etherextrakte mit $NaHCO_3$ -Lösung und Trocknen über $MgSO_4$ wurde das Lösungsmittel abgezogen, die rohe Substanz fiel kristallin an.

Schmp. $117-118^\circ C$ (Lit.⁵⁴⁾ $118,5-119,5^\circ C$

Ausbeute: 81,0 g (97 %) Lit.⁵⁴⁾ 98%

1.6.4. 3-Homoadamantancarbonsäure nach Langhals²⁷⁾

2,5 l konz. H_2SO_4 wurden auf $-15^\circ C$ abgekühlt und unter Rühren vorsichtig mit 250 ml wasserfreier Ameisensäure versetzt. Nachdem sich die Temperatur von $-15^\circ C$ wieder eingestellt hatte, tropfte man vorsichtig eine Lösung von 25,3 g (0,15 Mol) 1-Adamantylcarbinol in 50 ml wasserfreier Ameisensäure

unter Rühren hinzu. Die Reaktionslösung wurde noch 20 h bei -15°C gehalten und anschließend sehr schnell unter heftigem Rühren auf 9 kg Eis gegossen. Die ausfallende Säure wurde über einen Säure-Base-Trennungsgang gereinigt.

Schmp. $164-165^{\circ}\text{C}$ (Lit.²⁷⁾ $166-167^{\circ}\text{C}$)

Ausbeute: 13,2 g (46,2 %) Lit.²⁷⁾ 43 %

2. Synthesen der Carbonsäurechloride

2.1. Endo-2-Norbornancarbonsäurechlorid⁵⁵⁾

Zu 49,4 g Endo-2-Norbornancarbonsäure (0,345 Mol) wurden unter Eiskühlung und Zusatz von einem Tropfen abs. DMF 81,5 g Thionylchlorid langsam zugegeben und über Nacht stehen gelassen. Anschließend wurde das Säurechlorid im Vakuum destilliert.

Sdp. $87,5^{\circ}\text{C}/14$ Torr (Lit.⁵⁵⁾ Sdp. $55^{\circ}\text{C}/4$ Torr)

Ausbeute: 47,7 g (86 %) (Lit.⁵⁵⁾ 95 %)

2.2. Exo-2-Norbornancarbonsäurechlorid⁵⁵⁾

Darstellung siehe 2.1.

Ansatz: 24,6 g (0,176 Mol) Exo-2-Norbornancarbonsäure
41,0 g Thionylchlorid

Sdp. $85^{\circ}\text{C}/14$ Torr (Lit.⁵⁵⁾ Sdp. $61-62^{\circ}\text{C}/6$ mm)

Ausbeute: 27,92 g (96 %) (Lit.⁵⁵⁾ 95 %)

2.3. Endo-2-Methyl-2-exo-Norbornancarbonsäurechlorid⁵³⁾

Darstellung siehe 2.1.

Ansatz: 27,7 g (0,18 Mol) Endo-2-Methyl-2-exo-Norbornancarbonsäure, 23,4 g Thionylchlorid

Sdp. $86^{\circ}\text{C}/13$ Torr (Lit.⁵³⁾ $84-85^{\circ}\text{C}/12$ Torr

IR (Film): C=O-Bande bei 1800 cm^{-1}

Ausbeute: 27,5 g (88,5 %) (Lit.⁵³⁾ 91 %)

2.4. Exo-2-Methyl-2-endo-Norbornancarbonsäurechlorid⁵³⁾

Darstellung siehe 2.1.

Ansatz: 16,7 g (0,108 Mol) Exo-2-Methyl-2-endo-Norbornancarbonsäure, 18,5 g Thionylchlorid

Sdp. 83°C / 15 Torr (Lit.⁵³⁾ Sdp. 88°C / 11 Torr

Ausbeute: 17,0 g (95 %) Lit.⁵⁶⁾ 97 %

2.5. 1-Norbornancarbonsäurechlorid⁵⁶⁾

Darstellung siehe 2.1.

Ansatz: 18,3 g (0,13 Mol) 1-Norbornancarbonsäure

71,4 g Thionylchlorid .Fraktionierung an der Drehbandkolonne.

Sdp. 76°C / 12 Torr (Lit.⁵⁶⁾ Sdp. 75°C / 12 Torr

Ausbeute: 17,5 g (93 %) Lit.⁵⁶⁾ 92 %

2.6. 3-Homoadamantancarbonsäurechlorid⁵⁷⁾

Darstellung siehe 2.1.

Ansatz: 13,2 g (0,068 Mol) 3-Homoadamantancarbonsäure

75,0 g Thionylchlorid

Sdp. 101°C / 0,3 Torr (Lit.⁵⁷⁾ Sdp. 96-104°C / 0,2 Torr

Ausbeute: 13,9 g (93,1 %) Lit.⁵⁷⁾ 92,4 %

IR: (Film) -C=O bei 1775 cm⁻¹

3. Synthesen der Aminhydrochloride

3.1. 2-Endo-Norbornylaminhydrochlorid⁵⁸⁾

3.1.1. 2-Endo-Norbornylisocyanat

47,7 g (0,3 Mol) 2-Endo-Norbornancarbonsäurechlorid gelöst

in 103 ml absolutem Xylol legte man in einem 500 ml -Dreihalskolben (mit Rührer, Intensivkühler und Gasableitungsrohr

mit Blasenähler) vor. 22,1 g aktiviertes NaN₃⁶⁵⁾ (0,32 Mol)

wurde zugegeben und über Nacht stehen gelassen. Danach er-

wärmte man langsam auf 140°C (Badtemperatur), bei 130°C

setzte eine starke N₂-Entwicklung ein. Nach 2 h bei 140°C

zeigte die xylolische Lösung im IR-Spektrum keine -C=O-Bande mehr, die -N=C=O-Bande lag bei 2255 cm⁻¹. Die xylolische

Lösung des Isocyanates wurde so in die nächste Stufe eingesetzt.

3.1.2. 2-Endo-Norbornylaminhydrochlorid⁵⁸⁾

Die xyloische Lösung des Isocyanates wurde in einer Apparatur wie unter 3.1.1. beschrieben mit 80 ml konz.HCl versetzt, bereits bei Zimmertemperatur setzte leichte CO₂-Entwicklung ein. Nach ca. 30 min. bei 140° C (Badtemperatur) war die Gasentwicklung praktisch beendet. Nach dem Abtrennen der Xylolschicht schüttelte man mit halbkonz. HCl aus. Die vereinigten HCl-Extrakte wurden auf dem Ölbad zur Trockne eingedampft, das Hydrochlorid blieb roh zurück. Es wurde in wenig heißem absolutem Ethanol gelöst und mit absolutem Ether ausgefällt.

Schmp. 285 ° C (Zers.) Lit.⁵⁹⁾ Schmp. 290 ° C (Zers.)

Ausbeute: 28,4 g (65 %) Lit.⁵⁸⁾ 80 %

3.2. 2-Exo-Norbornylaminhydrochlorid

3.2.1. 2-Exo-Norbornylisocyanat⁵⁸⁾

Darstellung siehe 3.1.1.

Ansatz: 27,92 g (0,175 Mol) 2-Exo-Norbornancarbonsäurechlorid in 80 ml abs.Xylol, 13 g (0,2 Mol) NaN₃

3.2.2. 2-Exo-Norbornylaminhydrochlorid

Darstellung siehe 3.1.2.

Ansatz: 50 ml konz.HCl

Schmp. 280° C (Zers.) Lit.⁵⁸⁾ Schmp. 290° C (Zers.)

Ausbeute: 17,6 g (82 %) Lit.⁵⁹⁾ 80 %

3.3. 2-Endo-Methyl-2-exo-Norbornylaminhydrochlorid

3.3.1. 2-Endo-Methyl-2-exo-Norbornylisocyanat^{60,61)}

Darstellung siehe 3.1.1.

Ansatz: 23,3 g (0,135 Mol) 2-Endo-Methyl-2-exo-Norbornancarbonsäurechlorid, 9,15 g (0,14 Mol) NaN₃ in 80 ml abs.

Xylol

3.3.2. 2-Endo-Methyl-2-exo-Norbornylaminhydrochlorid^{60,61)}

Darstellung siehe 3.1.2.

Ansatz: 45 ml konz.HCl

Schmp. 290° C (Zers.) Lit.⁶⁰⁾ 300° C (Zers.)

Ausbeute: 16,0 g (75 %) Lit. keine Angabe

3.4. 2-Exo-Methyl-2-endo-Norbornylaminhydrochlorid

3.4.1. 2-Exo-Methyl-2-endo-Norbornylisocyanat ^{60,61)}

Darstellung siehe 3.1.1.

Ansatz: 17,0 g (0,1 Mol) 2-Exo-Methyl-2-endo-Norbornan-carbonsäurechlorid, 8,3 g (0,13 Mol) NaN_3 in 60 ml abs. Xylol

3.4.2. 2-Exo-Methyl-2-endo-Norbornylaminhydrochlorid ^{60,61)}

Darstellung siehe 3.1.2.

Ansatz: 35 ml konz.HCl

Schmp. 300°C (Zers.) Lit.⁶¹⁾ 295°C (Zers.)

Ausbeute: 11,4 g (75 %) Lit.keine Angabe

3.5. 1-Norbornylaminhydrochlorid

3.5.1. 1-Norbornylisocyanat

Darstellung siehe 3.1.1.

Ansatz: 17,5 g (0,11 Mol) 1-Norbornan-carbonsäurechlorid, 8,5 g (0,13 Mol) NaN_3 in 65 ml abs.Xylol

3.5.2. 1-Norbornylaminhydrochlorid ⁶²⁾

Darstellung siehe 3.1.2.

Ansatz: 40 ml konz.HCl

Schmp. 296°C (Zers.) Lit.⁶²⁾ 300°C (Zers.)

Ausbeute: 9,1 g (56%) Lit.keine Angabe

3.6. 3-Homoadamantylamin ⁵⁷⁾

3.6.1. 3-Homoadamantylisocyanat

Darstellung siehe 3.1.1.

Ansatz: 5,5 g (0,026 Mol) 3-Homoadamantancarbonsäurechlorid 2,2 g (0,034 Mol) NaN_3 in 20 ml abs.Xylol

3.6.2. 3-Homoadamantylamin ⁵⁷⁾

Darstellung siehe 3.1.2.

Das rohe Hydrochlorid wurde in KOH gelöst und in Ether aufgenommen. Nach dem Abziehen des Ethers wurde das Amin durch Sublimation bei 120°C (Badtemperatur) und 13 Torr gereinigt. Schmp. 208°C Lit. ⁵⁷⁾ 211°C

Ausbeute: 2,6 g (61 %) Lit. ⁵⁷⁾ 65,1 %

IR (KBr): 3310, 3260, 1570 (NH)

4. Synthesen der Formamide

4.1. 2-Endo-Norbornylformamid

5,0 g (0,034 Mol) 2-Endo-Norbornylaminhydrochlorid wurden in konz. KOH-Lösung gelöst und 24 h in einer Perforationsapparatur extrahiert (wie Vorversuche zeigten, ist das Amin flüchtig, zieht leicht CO_2 aus der Luft an und ist auch aus einer alkalischen wäßrigen Lösung nur schwer zu extrahieren). Nach dem Trocknen der Etherphasen über pulverisiertem KOH wurde der Ether abdestilliert und der leicht gelbe ölige Rückstand des Amins sofort mit 25 ml Ameisensäureethylester versetzt und einen Tag unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abziehen des Esters blieb das Formamid als leicht gelber Feststoff zurück, der aus Petrolether/Methylenchlorid umkristallisiert wurde.

Schmp. 66°C

IR(KBr): 3250 (NH), 2950, 2850 (CH) $1660 \text{ (CO) cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$: $\tau = 6,08$ (breit, 1 H), 2,05 (1 H, s), 6,7 (1 H, m), 7,5-8,8 (10 H, m)

Analyse: $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}$ (139,1)

Ber. C 69,03 H 9,41 N 10,06

Gef. 68,60 9,39 9,98

Ausbeute: 2,0 g (51 %)

4.2. 2-Exo-Norbornylformamid

Darstellung siehe 4.1.

Ansatz: 7,5 g (0,05 Mol) 2-Exo-Norbornylaminhydrochlorid
30 ml Ameisensäureethylester

Schmp. 56°C (Petrolether/Methylenchlorid)

IR(KBr): 3250 (NH), 2950, 2850 (CH) $1660 \text{ (CO) cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$: $\tau = 2,05$ (1 H, s), 6,3 (1 H, s), 7,85 (2 H, m), 8,1-8,9 (9 H, m)

Analyse: $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}$ (139,1)

Ber. C 69,03 H 9,41 N 10,06

Gef. 68,52 9,24 10,03

Ausbeute: 3,15 g (50%)

4.3. 2-Endo-Methyl-2-exo-Norbornylformamid

7,1 g (0,043 Mol) 2-Endo-Methyl-2-exo-Norbornylaminhydrochlorid wurden in konz.KOH gelöst und das Amin im Scheidetrichter extrahiert. Weiter siehe 4.1.

Schmp. 49° C (Petrolether/Methylenchlorid)

IR(KBr): 3280 (NH), 2950, 2865 (CH), 1670 (CO) cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$: $\tau = 2,1$ (1 H, s) 5,0 (1 H, breit) 8,6 (3 H, s) 7,5-8,9 (10 H, m)

Analyse: $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}$ (153,17)

Ber.	C 70,55	H 9,87	N 9,14
	69,75	10,05	8,87

Ausbeute: 4,15 g (66%)

4.4. 2-Exo-Methyl-2-endo-Norbornylformamid

Darstellung siehe 4.3.

Ansatz: 5,2 g (0,034 Mol) 2-Exo-Methyl-2-endo-Norbornylaminhydrochlorid, 30 ml Ameisensäureethylester

Schmp. 55° C (Petrolether/Methylenchlorid)

IR(KBr): 3280 (NH), 2950 und 2860 (CH), 1670 (CO) cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$: $\tau = 2,1$ (1 H, s) 6,1 (1 H, breit) 8,5 (3 H, s) 7,7-9,0 (10 H, m)

Analyse: $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}$

Ber.	C 70,55	H 9,87	N 9,14
Gef.	70,63	9,92	9,07

Ausbeute: 3,3 g (71 %)

4.5. 2-Methyl-2-Decylformamid

Darstellung siehe 4.3.

Ansatz: 3,0 g (0,015 Mol) 2-Methyl-2-Decylamin, 20 ml Ameisensäureethylester

Schmp. 71° C (Petrolether/Methylenchlorid)

Ausbeute: 2,5 g (86 %)

Die Substanz wurde ohne weitere Charakterisierung in die nächste Stufe eingesetzt.

4.6. 1-Norbornylformamid

Darstellung siehe 4.3.

Ansatz: 9,1 g (0,065 Mol) 1-Norbornylaminhydrochlorid, 40 ml Ameisensäureethylester.

Schmp. 69⁰ C

Analyse: C₈H₁₃NO (139,1)

Ber. C 69,03 H 9,41 N 10,06

Gef. 68,97 9,29 10,00

Ausbeute: 5,42 g (60%)

4.7. 3-Homoadamantylformamid

Darstellung siehe 4.3.

Ansatz: 2,6 g (0,016 Mol) 3-Homoadamantylamin, 30 ml

Ameisensäureethylester

Schmp. 71⁰ C Ausbeute: 2,01 g (71%)

IR(KBr): 3300 (NH), 1700 (CO) cm⁻¹

Analyse: C₁₂H₁₉NO (193,28)

Ber. C 74,57 H 9,91 N 7,25

Gef. 74,14 9,81 7,17

4.8. 1-Adamantylformamid ⁶³⁾

Darstellung siehe 4.3.

Ansatz: 10,2 g (0,067 Mol) 1-Adamantylamin, 60 ml Ameisensäureethylester

Schmp. 138⁰ C (Petrolether/Methylenchlorid) Lit. ⁶³⁾ 141⁰ C

Ausbeute: 8,52 g (71%) Lit. ⁶³⁾ 75%

5. Darstellung der Isonitrile

5.1. 2-Endo-Norbornylisonitril

2,0 g (0,014 Mol) 2-Endo-Norbornylformamid, gelöst in 7,2 ml abs. Pyridin und 25 ml Petrolether wurden in einem 250 ml -Dreihalskolben (mit Rührer, Tröpftrichter und Innenthermometer) auf 5⁰ C gekühlt. Innerhalb 10 min. tropfte man unter Rühren und Eiskühlung 1,2 (0,076 Mol) frisch destilliertes POCl₃ zu, dabei bildete sich ein braungelber Brei von Pyridinhydrochlorid und Pyridinphosphat.

Die gut gerührte Mischung ließ man danach 100 min. am Rückfluß sieden. Nach dem Abkühlen auf 0°C gab man langsam 100 ml Eiswasser hinzu und rührte solange, bis sich alles feste Material gelöst hatte. Die Mischung wurde in einem 1 l-Scheidetrichter mit 500 ml Wasser verdünnt und mehrere Male mit Petrolether extrahiert. Die wäßrige Phase wurde nach Sättigung mit Kochsalz erneut zwei Mal mit Petrolether extrahiert. Die vereinigten Petroletherextrakte trocknete man über MgSO_4 und destillierte im Vakuum. Sdp. $81^{\circ}\text{C} / 14\text{ Torr}$

IR(Film): 2160 (NC) cm^{-1}

Analyse: $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ (121,1)

Ber. C 79,29 H 9,15 N 11,56

Gef. 79,65 9,01 11,69

Ausbeute: 0,9 g (55 %)

5.2. 2-Exo-Norbornylisonitril

Darstellung siehe 5.1.

Ansatz: 3,5 g (0,027 Mol) 2-Exo-Norbornylformamid, 2,46 g (0,013 Mol) POCl_3 , 13,5 ml abs. Pyridin, 50 ml Petrolether

Sdp. $78^{\circ}\text{C} / 14\text{ Torr}$

IR(Film): 2160 (NC) cm^{-1}

Analyse: $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ (121,1)

Ber. C 79,29 H 9,15 N 11,56

Gef. 79,71 9,06 11,34

Ausbeute: 1,0 g (50%)

5.3. 2-Endo-Methyl-2-exo-Norbornylisonitril

Darstellung siehe 5.1.

Ansatz: 2,0 g (0,0137 Mol) 2-Endo-Methyl-2-exo-Norbornylformamid, 0,95 g (0,0068 Mol) POCl_3 , 8 ml abs. Pyridin, 30 ml Petrolether

Sdp. $75^{\circ}\text{C} / 15\text{ Torr}$

IR(Film): 2155 (NC) cm^{-1}

Analyse: $C_9H_{13}N$ (135,11)

Ber. C 79,95 H 9,69 N 10,36

Gef. 79,67 9,62 9,93

Ausbeute: 0,95 g (51%)

5.4. 2-Exo-Methyl-2-endo-Norbornylisonitril

Darstellung siehe 5.1.

Ansatz: 2,0 g (0,013 Mol) 2-Exo-Methyl-2-endo-Norbornylformamid, 0,95 g (0,006 Mol) $POCl_3$, 8 ml abs. Pyridin, 30 ml Petrolether

Sdp. $71^{\circ}C$ / 14 Torr

IR(Film): $2160 (NC) cm^{-1}$

Analyse: $C_9H_{13}N$ (135,11)

Ber. C 79,95 H 9,69 N 10,36

Gef. 80,04 9,49 9,93

Ausbeute: 0,8 g (48%)

5.5. 2-Methyl-2-Decylisonitril

Darstellung siehe 5.1.

Ansatz: 2,2 g (0,0125 Mol) 2-Methyl-2-Decylformamid 1,1 g (0,006 Mol) $POCl_3$, 7 ml abs. Pyridin, 30 ml Petrolether.

Sdp. $74^{\circ}C$ / 0,2 Torr

IR(Film): $2155 (NC) cm^{-1}$

Analyse: $C_{12}H_{23}N$ (181,15)

Ber. C 79,49 H 12,79 N 7,73

Gef. 79,99 12,61 7,52

Ausbeute: 1,0 g (52%)

5.6. 1-Norbornylisonitril

Darstellung siehe 5.1.

Ansatz: 3,1 g (0,021 Mol) 1-Norbornylformamid, 1,5 g (0,01 Mol) $POCl_3$, 12 ml abs. Pyridin, 45 ml Petrolether

Sdp. $75^{\circ}C$ / 12 Torr Schmp. $41^{\circ}C$

IR(Film): $2125 (NC) cm^{-1}$

Analyse: $C_8H_{11}N$ (121,11)

Ber. C 79,29 H 9,15 N 11,56

Gef. 79,04 9,13 11,37

Ausbeute: 1,42 g (57%)

5.7. 3-Homoadamantylisonitril

Darstellung siehe 5.1.

Ansatz: 2,0 g (0,010 Mol) 3-Homoadamantylformamid
1,0 g (0,006 Mol) $POCl_3$, 8 ml abs. Pyridin, 30 ml
Petrolether.

Schmp. $72^{\circ}C$ (Petrolether/Methylenchlorid)

IR(KBr): 2185 (NC) cm^{-1}

Analyse: $C_{12}H_{17}N$ (175,28)

Ber. C 82,23 H 9,78 N 7,99

Gef. 81,99 9,44 7,48

Ausbeute: 0,85 g (48%)

5.8. 1-Adamantylisonitril ⁶³⁾

Darstellung siehe 5.1.

Ansatz: 5,1 g (0,029 Mol) 1-Adamantylformamid,
4,9 g (0,015 Mol) $POCl_3$, 19 ml abs. Pyridin, 80 ml
Petrolether.

Schmp. $176^{\circ}C$ Lit. ⁶³⁾ $180^{\circ}C$

IR(KBr): 2210 (NC) cm^{-1}

Ausbeute : 3,12 g (65%) Lit. ⁶³⁾ 62 %

6. Synthesen der Nitrile

6.1. 2-Exo-Norbornylnitril 39)

6.1.1. 2-Exo-Norbornancarbonsäureamid

4,0 g (0,025 Mol) 2-Exo-Norbornancarbonsäurechlorid wurden in 50 ml absolutem Dioxan gelöst und tropfenweise mit einem Überschuß einer konz. NH_3 -Lösung versetzt. Nach 10 min. wurde auf 400 ml Eiswasser gegossen, schwach angesäuert, abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen.

Schmp. 176°C (Ethanol)

IR(KBr): 3370, 3180 (NH), 2950, 2860 (CH), 1680 (CO) cm^{-1}

Analyse: $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}$ (131,1)

Ber. C 69,03 H 9,41 N 10,06

Gef. 68,62 9,44 9,81

Ausbeute: 3,1 g (92 %)

6.1.2. 2-Exo-Norbornylnitril 40)

2,0 g (0,015 Mol) 2-Exo-Norbornancarbonsäureamid wurden in 25 ml abs. DMF unter Rühren gelöst, unter Eiskühlung tropfte man 2,1 g (0,017 Mol) SOCl_2 zu, nach 2 h Rühren bei 0°C und 6 h bei 25°C wurde das Gemisch auf konz. HCl/ Eis gegossen, mit Methylenchlorid extrahiert und destilliert.

Sdp. $75^\circ \text{C}/15 \text{ Torr}$

IR(Film): 2950, 2870 (CH), 2230 (NC) cm^{-1}

Analyse: $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ (121,1)

Ber. C 79,29 H 9,15 N 11,56

Gef. 80,00 8,97 11,37

Ausbeute: 0,9 g (55%)

6.2. 2-Endo-Norbornylnitril

6.2.1. 2-Endo-Norbornancarbonsäureamid

Darstellung siehe 6.1.1.

Ansatz: 4,5 g (0,028 Mol) 2-Endo-Norbornancarbonsäurechlorid.

Schmp. 179°C (Ethanol)

IR(KBr): 2950, 2870 (CH), 3370, 3190 (NH), 1680 (CO) cm^{-1}

Analyse: $C_8H_{13}NO$ (131,1)

Ber. C 69,03 H 9,41 N 10,06

Gef. 68,79 9,38 10,42

Ausbeute: 2,54 g (78%)

6.2.2. 2-Endonorbornylnitril

Darstellung siehe 6.1.2.

Ansatz: 2,0 g (0,015 Mol) 2-Endo-Norbornan-carbonsäure-chlorid, 2,2 g (0,03 Mol) $SOCl_2$, 30 ml abs. Dioxan

Sdp. 77 ° C / 14 Torr

IR(Film): 2950, 2870 (CH), 2230 (CN) cm^{-1}

Analyse: $C_8H_{11}N$ (121,1)

Ber. C 79,29 H 9,15 N 11,56

Gef. 79,88 9,06 11,68

Ausbeute: 0,9 g (49%)

6.3. 2-Endo-Methyl-2-Exo-Norbornylnitril

6.3.1. 2-Endo-Methyl-2-exo-Norbornan-carbonsäureamid

Darstellung siehe 6.1.1.

Ansatz: 5,0 g (0,029 Mol) 2-Endo-Methyl-2-exo-Norbornan-carbonsäurechlorid

Schmp. 155 ° C (Ethanol)

IR(KBr): 2950, 2870 (CH), 3415, 3210 (NH) cm^{-1}

Analyse: $C_9H_{15}NO$ (153,17)

Ber. C 70,55 H 9,87 N 9,14

Gef. 70,15 9,91 9,24

Ausbeute: 3,5 g (80%)

6.3.2. 2-Endo-Methyl-2-exo-Norbornylnitril

Darstellung siehe 6.1.2.

Ansatz: 2,0 g (0,006 Mol) 2-Endo-Methyl-2-exo-Norbornan-carbonsäureamid, 2,1 g (0,025 Mol) $SOCl_2$,

Sdp. 80,5 ° C / 14 Torr

IR(Film): 2950, 2870 (CH), 2230 (CN) cm^{-1}

Analyse: $C_9H_{13}N$ (135,1)

Ber. C 79,95 H 9,69 N 10,36

Gef. 80,45 9,63 10,01

Ausbeute: 0,95 g (55 %)

7. Reinigung von Ausgangsmaterialien und Solvention

7.1. Aktivierung von Natriumazid ⁶⁵⁾

80 g technisches Natriumazid werden mit 40 ml 80%-igem Hydrazinhydrat in einer Reibschale verrieben und 24 h mit Aluminiumfolie bedeckt stehen gelassen. Die Mischung wird dann in 200 ml 40° C warmem Wasser aufgelöst und durch Eingießen in 800 ml eiskaltes Aceton wieder ausgefällt. Nach dem Absaugen trocknet man 2 Tage im Exsiccator über P_2O_5 .

7.2. Monomerisierung von Dicyclopentadien

Dicyclopentadien wurde bei 130° C gecrackt und über eine Füllkörperkolonne destilliert. Die mit $CaCl_2$ gefüllte Vorlage wurde mit Eis/Kochsalz gekühlt. Das monomerisierte Cyclopentadien mußte sofort zur Cycloaddition eingesetzt werden, da auch bei tiefen Temperaturen nennenswerte Dimerisation auftritt.

Sdp. 40,5° C / 760 Torr Lit. ⁶⁶⁾ 40,0° C / 760 Torr

7.3. Pyridin

Pyridin wurde mit KOH vorgetrocknet, mit CaH_2 6 h unter Rückfluß gekocht und destilliert. Aufbewahrung in Braunglasflasche über KOH.

Sdp. 114° C Lit. ⁶⁷⁾ 115,6° C

7.4. Phosphoroxichlorid

$POCl_3$ wurde bei 105° C über eine Liebigbrücke destilliert.

7.5. Thionylchlorid

$SOCl_2$ wurde durch Normaldruckdestillation gereinigt.

Sdp. 80° C Lit. ⁶⁷⁾ 79,5° C

7.5. Hexadecan

Hexadecan wurde zur Reinigung im Ölpumpenvakuum destilliert. Sdp. 101° C / 0,8 mm Lit. ⁶⁷⁾ 270° C / 760 mm

Durchführung der kinetischen Messungen

Probenvorbereitung

Von allen zu untersuchenden Modellsubstanzen wurde mit Hilfe einer Analysenwaage und eines 25 ml Meßkolbens eine etwa $6,2 \cdot 10^{-2}$ molare Lösung in gereinigtem Hexadecan hergestellt. Jeweils 0,5 ml dieser Lösung wurden in Ampullen (Reagenzgläser 12 x 100 mm) abgeschmolzen, wobei der Ampulleninhalt mit flüssigem Stickstoff eingefroren wurde; während des Abschmelzens wurde gereinigter Stickstoff über die Lösung geleitet. Nach beendeter Umlagerung wurden alle Proben im Eisschrank bis zur IR-spektroskopischen Messung aufbewahrt. Vor der Messung öffnete man die Proben mittels eines Glasschneiders.

Isomerisierung der Proben

Alle verwendeten Proben wurden in einem Haake-Thermostaten mit Kontaktthermometer (Temperaturkonstanz $0,05^\circ \text{C}$, Überwachung mit geeichtem Thermometer) für zwei Minuten einthermostatisiert, zu definierten Zeiten gezogen und sofort in einem Eisbad auf 0°C abgekühlt. Die Badfüllung des Thermostaten bestand aus dem Hochtemperaturöl LAUDA-ULTRATHERM 330 SCB.

Konzentrationsbestimmung durch IR-spektroskopische Messung

Mit Hilfe einer unumgesetzten Probe wurde der Schreiber des IR-Gerätes unter Ausschaltung des Wellenlängenvorschubes manuell genau auf die tiefste Stelle der Isonitrilabsorptionsbande eingestellt. Durch geringe Variation der Spaltbreite stellte man so eine Durchlässigkeit von mindestens 0,2 ein (die Konzentration von $6,2 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$ wurde so gewählt, daß die Anfangsdurchlässigkeit der unumgesetzten Probe ungefähr 0,2 betrug),.

Die Anfangsdurchlässigkeit von 0,2 durfte nicht unterschritten werden, da sich bei der Aufnahme einer Eichkurve zur Überprüfung des Lambert-Beer-schen Gesetzes herausstellte, daß eine Linearität nur bei Durchlässigkeiten oberhalb von 0,15 vorlag. Die Aufnahme der Eichkurve erfolgte mit Hilfe einer Verdünnungsreihe einer Stammlösung von $12,5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Isonitril. Nach dem Anschluß eines Perkin-Elmer-Schreibers synchronisierte man beide Schreiber jeweils bei den Durchlässigkeiten 0 und 100, beide Küvetten waren dazu mit reinem Lösungsmittel gefüllt. Die verschiedenen Durchlässigkeiten der einzelnen Proben wurden dann auf dem angeschlossenen Schreiber registriert. Auf diese Weise wurde auch die Durchlässigkeit der einzelnen unendlich thermolysierten Proben ermittelt, die mindestens 7 Halbwertszeiten lang thermolysiert worden waren.

Die Messung erfolgte in 1,0 mm NaCl-Flüssigkeitsküvetten.

Die zu bestimmende Konzentration ist proportional dem Term e_i (siehe Teil B Seite 36) .

$$e_i = \ln \frac{E_0 - E_{\infty}}{E_i - E_{\infty}} \quad e_i = -\log D_i$$

Die Auswertung wurde mit dem programmierbaren Taschenrechner HP 65 bzw. mit dem Tischrechner HP 9815 A der Firma Hewlett-Packard mit selbst erstellten Programmen vorgenommen.

Das Programm IR-Kinetik berechnet aus den Werten für die jeweils gemessenen Durchlässigkeiten D_i den Wert für e_i . Mit dem Programm Ausgleichsgerade wurde durch Eingabe der Wertepaare $x_i = t_i$ bzw. e_i nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate folgende Parameter ermittelt:

k_1 (Geschwindigkeitskonstante)

σ_{k_1} (Standardabweichung, statistischer Fehler)

r (Korrelationskoeffizient)

Durch Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k_i bei mehreren Temperaturen konnten die Aktivierungsparameter $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ bestimmt werden. Mit dem Programm Eyring-Gleichung konnte durch Eingabe der einzelnen Meßtemperaturen und der korrespondierenden Geschwindigkeitskonstanten unter Benutzung der Eyring-Gleichung $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ berechnet werden.

$$k_i = \frac{k_B T_i}{h} \exp \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \exp \frac{-\Delta H^\ddagger}{RT_i}$$

k_B = Boltzmann-Konstante R = Gaskonstante in Clausius

h = Planck'sches Wirkungsquantum

T = absolute Temperatur in Kelvin

k = Geschwindigkeitskonstante

Trägt man den Logarithmus naturalis von $\frac{k}{T}$ gegen die reziproke Zeit auf, so erhält man eine Gerade, aus deren Steigung man die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ und aus deren Ordinatenabschnitt man die Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger$ gewinnt. Das Programm liefert darüber hinaus die statistischen Fehler von $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ sowie den Korrelationskoeffizienten r .

Beispiel

Umlagerung von tert.-Butylisonitril in Hexadecan
bei 190,0 ° C

Einwaage: 129,5 mg auf 25 ml Lösungsmittel

Konzentration: 6,24 10⁻² Mol/l

Meßtemperatur: 190,0 ± 0,05 ° C

Thermostatisierungszeit: 2 min.

Mit D₀ = 0,263 und D_∞ = 0,955

ergaben sich folgende Werte :

t(min)	D	$\ln \frac{E_0 - E_{\infty}}{E - E_{\infty}}$
0	0,263	0
15	0,345	0,236
30	0,448	0,533
45	0,515	0,736
60	0,602	1,028
75	0,69	1,378
90	0,73	1,569
105	0,76	1,731
120	0,78	1,852

Daraus errechneten sich folgende Werte:

$$k_1 = 2,97 \cdot 10^{-4}$$

$$\sigma_k = 8,0 \cdot 10^{-6}$$

$$\frac{\sigma_k}{k_1} = 2,72 \%$$

$$r = 0,9981$$

$$t_{1/2} = 38,9 \text{ min.}$$

Die Kinetik wurde über 3,1 Halbwertszeiten verfolgt.

Meßergebnisse

In der folgenden Übersicht der Ergebnisse werden folgende Abkürzungen verwendet:

T = Temperatur in ° Celsius

k_1 = Geschwindigkeitskonstante in sec^{-1}

σ_k = Standardabweichung in sec^{-1}

r = Korrelationskoeffizient

% = $\frac{\sigma_k}{k_1} \cdot 100$ = relativer statistischer Fehler in %

HWZ = Anzahl der Halbwertszeiten, über die hinweg die Linearität der Kinetik bestimmt wurde.

8.1. 2-Exo-Norbornylisonitril

T	k_1	σ_k	r	%	HWZ
200,0	$1,24 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,9991	2,0	2,1

8.2. 2-Endo-Norbornylisonitril

T	k_1	σ_k	r	%	HWZ
200,0	$10,25 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,9987	1,4	3,9

8.3. 2-Endo-Methyl-2-Exo-Norbornylisonitril

T	k_1	σ_k	r	%	HWZ
200,0	$6,21 \cdot 10^{-4}$	$8,7 \cdot 10^{-6}$	0,9994	1,4	1,9

8.4. 2-Exo-Methyl-2-endo-Norbornylisonitril

T	k_1	σ_k	r	%	HWZ
200,0	$8,84 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	0,9955	2,5	3,0

8.5. 2-Methyl-2-Decylisonitril

T	k_1	σ_k	r	%	HWZ
200,0	$12,0 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	0,9951	3,2	3,4

1-Norbornylisonitril

T	k_1	σ_k	r	%	HWZ
200,0	$7,07 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,9961	2,97	1,7
180,0	$2,39 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$	0,9990	1,77	3,05
170,0	$1,45 \cdot 10^{-4}$	$1,54 \cdot 10^{-6}$	0,9994	1,06	2,65
190,0	$4,20 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	0,9923	4,1	1,9
160,0	$8,49 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	0,9991	1,8	3,1
175,0	$1,84 \cdot 10^{-4}$	$9,4 \cdot 10^{-6}$	0,9906	5,11	3,4

$$\Delta H^\ddagger = 20,74 \pm 0,44 \text{ (Kcal/Mol)} = 86,82 \pm 1,84 \text{ (kJ/Mol)}$$

$$\Delta S^\ddagger = -30,06 \pm 0,96 \text{ (e.U.)} = -125,83 \pm 4,02 \text{ (J/Mol}^{-1} \text{ grad}^{-1})$$

$$r = -0,9993$$

3-Homoadamantylisonitril

T	k_1	σ_k	r	%	HWZ
170,0	$2,38 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$	0,9964	3,58	1,8
175,0	$3,54 \cdot 10^{-4}$	$6,51 \cdot 10^{-6}$	0,9988	1,85	1,96
180,0	$4,96 \cdot 10^{-4}$	$2,62 \cdot 10^{-5}$	0,9923	5,25	2,4
185,0	$6,77 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	0,9990	1,53	2,2
190,0	$9,55 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	0,9930	4,7	1,9
200,0	$1,82 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	0,9987	1,94	2,95

$$\Delta H^\ddagger = 27,06 \pm 0,34 \text{ (kcal/Mol)} = 113,28 \pm 1,42 \text{ (kJ/Mol)}$$

$$\Delta S^\ddagger = -14,76 \pm 0,73 \text{ (e.U.)} = -61,79 \pm 3,06 \text{ (J/Mol}^{-1} \text{ grad}^{-1})$$

$$r = -0,9996$$

Tert.-Butylisonitril

T	k_1	σ_k	r	%	HWZ
160,0	$4,25 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-7}$	0,9999	1,01	2,25
170,0	$7,44 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$	0,9960	3,74	2,1
180,0	$1,61 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	0,9988	1,97	2,7
190,0	$2,97 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	0,9981	2,72	3,1
200,0	$5,12 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$	0,9997	1,1	2,4

$$\Delta H^\ddagger = 25,00 \pm 0,81 (\text{kcal/Mol}) = 104,65 \pm 3,39 (\text{kJ/Mol})$$

$$\Delta S^\ddagger = -21,61 \pm 1,7 (\text{e.U.}) = -90,46 \pm 7,12 (\text{J/Mol}^{-1} \text{grd}^{-1})$$

$$r = -0,9991$$

1-Adamantylisonitril

T	k_1	σ_k	r	%	HWZ
170,0	$1,02 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$	0,9970	3,36	2,2
180,0	$2,08 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	0,9912	6,3	1,75
190,0	$3,46 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,9976	3,35	2,4
200,0	$6,34 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	0,9974	3,38	1,8

$$\Delta H^\ddagger = 23,92 \pm 0,94 (\text{kcal/Mol}) = 100,13 \pm 3,94 (\text{kJ/Mol})$$

$$\Delta S^\ddagger = -23,5 \pm 2,06 (\text{e.U.}) = -98,37 \pm 8,62 (\text{J/Mol}^{-1} \text{grd}^{-1})$$

$$r = -0,9984$$

Messung der Konzentrationsabhängigkeit der
Umlagerungsgeschwindigkeit von
1-Adamantylisonitril bei 200,0° C

$C \cdot 10^{-2} (\text{Mol/l})$	$k_1 \cdot 10^4$	$\sigma_k \cdot 10^5$	r	%	HWZ
1,0	14,6	4,2	0,9974	2,92	2,4
1,24	12,3	4,9	0,9937	3,95	3,1
1,55	11,8	3,0	0,9978	2,68	2,4
2,0	13,9	7,8	0,9906	5,64	2,4
2,06	12,2	6,7	0,9896	5,49	3,1
2,31	8,35	6,5	0,9881	7,8	2,15
2,5	8,99	3,95	0,9961	4,4	1,6
3,0	9,8	3,7	0,9945	3,72	2,0
3,1	8,68	5,2	0,9927	4,99	1,1
3,55	11,0	6,2	0,9907	5,65	1,8
4,0	8,14	1,2	0,9996	1,49	2,5
4,0	9,71	2,5	0,9976	3,6	1,9
4,62	7,73	5,3	0,9859	6,94	2,7
5,0	8,51	3,0	0,9963	3,53	2,3
6,2	6,06	2,4	0,9953	3,87	1,7
8,0	6,32	4,3	0,9852	6,9	2,4
12,4	4,44	2,9	0,9897	6,48	2,9

Produktanalyse

Eine über sechs Halbwertszeiten bei $200,0^{\circ}\text{C}$ zersetzte Probe von 2-Endo-Methyl-2-exo-Norbornyl-isonitril wurde unter den auf S. 20 genannten Bedingungen quantitativ gaschromatographisch untersucht.

10.1. Bestimmung der Flächenfaktoren

Eine Lösung von 25,4 mg Isonitril, 28,9 mg Nitril und 22,0 ml Standard (Tridekan) in 2 ml Hexadecan diente zur Bestimmung der Flächenfaktoren von Nitril und Isonitril. Die Peakflächen wurden mit Hilfe eines Integrators (Autolab 6300 Digitalintegrator) bestimmt.

Es gilt) :

$$f_x = \frac{m_x}{m_s} \cdot \frac{F_s}{F_x}$$

f_x = Flächenfaktor der Substanz X

m_x = Masse der Substanz X

m_s = Masse des Standards

F_s = Peakfläche Standard

F_x = Peakfläche der Substanz X

Flächenfaktor des Isonitrils:

$$f_1 = \frac{25,4 \cdot 356015}{22,0 \cdot 218428} = 1,88$$

$$f_2 = \frac{25,4 \cdot 292086}{22,0 \cdot 172620} = 1,95$$

$$f_3 = \frac{25,4 \cdot 295833}{22,0 \cdot 185685} = 1,84$$

$$\bar{f} = 1,86$$

Flächenfaktor des Nitrils:

$$f_1 = \frac{28,9 \cdot 421418}{22,0 \cdot 359104} = 1,54$$

$$f_2 = \frac{28,9 \cdot 312164}{22,0 \cdot 269400} = 1,54$$

$$f_3 = \frac{28,9 \cdot 361797}{22,0 \cdot 317998} = 1,50$$

$$f_4 = \frac{28,9 \cdot 333413}{22,0 \cdot 293112} = 1,49$$

eine präzise

$$\bar{f} = 1,52$$

Fehlerbetrachtung der Ermittlung der Flächenfaktoren kann angesichts der allgemeinen Fehlergrenze der gaschromatographischen Methode (ca 10 %) unterbleiben.

Bestimmung der Menge an Nitril und Isonitril

$$m_x = f_x m_s \frac{F_x}{F_s}$$

Eine unzersetzte Probe enthielt 2,5 mg Isonitril.

Zu 0,4 ml einer zersetzten Probe wurden 3,1 mg Standard zugewogen. $m_s = 3,1$ mg

Mit dem Flächenfaktor von 1,52 ergab sich für das Nitril:

$$m_1 = 1,52 \cdot 3,1 \cdot \frac{163062}{382322} = 2,01 \text{ mg}$$

$$m_2 = 1,52 \cdot 3,1 \cdot \frac{123767}{314889} = 1,84 \text{ mg}$$

$$\bar{m} = 2,05 \text{ mg}$$

$$m_3 = 1,52 \cdot 3,1 \cdot \frac{135011}{320536} = 1,99 \text{ mg}$$

$$m_4 = 1,52 \cdot 3,1 \cdot \frac{154913}{346629} = 2,1 \text{ mg}$$

Mit dem Flächenfaktor von 1,86 erhielt man für das Isonitril:

$$m_1 = 1,86 \cdot 3,1 \cdot \frac{9271}{382322} = 0,14 \text{ mg}$$

$$m_2 = 1,86 \cdot 3,1 \cdot \frac{3820}{314889} = 0,07 \text{ mg}$$

$$\bar{m} = 0,14 \text{ mg}$$

$$m_3 = 1,86 \cdot 3,1 \cdot \frac{9445}{320536} = 0,17 \text{ mg}$$

$$m_4 = 1,86 \cdot 3,1 \cdot \frac{7211}{346629} = 0,12 \text{ mg}$$

Somit betrug der Anteil an Isomerisierungsprodukt 82,5 %, 5,6 % Isonitril blieben nach 7 Halbwertszeiten zurück.

Literaturverzeichnis

- 1) G.W.Wheeland, Advanced Organic Chemistry, Kap. 12 ,
J.Wiley, New York ,1949
- 1 a) F.C.Whitmore, J.Amer.Chem.Soc, 54, 3431 (1932)
I.Dostrovsky E.D.Hughes J.Chem.Soc. 1946, 166
- 2) A.V.Baeyer und V.Villiger Ber.Deut.C hem.Ges. 32,
3625(1899)
- 3) T.Curtius ,ibid. 23, 3023 (1890)
- 4) R.D.Bright und C.R.Hauser ,J.Amer.Chem.Soc. 61, 618(1939)
- 5) E.Beckmann, Ber.Deut.Chem.Ges. 19, 988(1886)
E.Beckmann,ibid. 20, 1507 (1887)
- 6) J.Kenyon und A.Campbell, J.Chem.Soc. 1946, 25
- 7) J.Kenyon,ibid. 1941, 263
- 8) E.Hedaya und S.Winstein, J.Amer.Chem.Soc. 89, 1661(1968)
- 9) R.Criegee, Ber.Deut.Chem.Ges. 77, 722 (1944)
R.Criegee, und H.Kaspar ,Liebigs Ann.Chem. 560, 127 (1948)
R.Criegee und H.Dietrich ibid. 560, 135(1948)
- 9) A.W.Chapman und F. A.Fiedler, J.Chem.Soc. 1936, 448
- 10) H.Guillemard, Compt.Rend. 144, 141 (1907)
- 11) G.Kohlmaier und B.S.Rabinovitch, J.Phys.Chem. 63,
1793(1959)
F.W.Schneider und B.S.Rabinovitch, J.Amer.Chem.Soc.
84, 4215(1962)
F.W.Schneider und B.S.Rabinovitch, ibid. 85, 2365(1963)
B.S.Rabinovitch, P.W.Giderson und F.W.Schneider,
ibid. 87, 158 (1965)
S.C.Chan, B.S.Rabinovitch, J.Z.Bryant, L.D.Spicer,
T.Fujimoto und S.P.Pavlou, J.Phys.Chem. 74, 3160(1970)
- 12) J.Casanova, jr. , N.D.Werner und R.E.Schuster,
J.Org.Chem. 31 3474(1966)
- 13) T.Sasaki, S.Eguchi und T.Katada, ibid. 39, 1239(1974)
- 14) D.H.Liskow, C.F.Bender und H.F.Schäfer III. J.Amer.
Chem.Soc. 94, 5178(1972)
- 15) T.H.Dunning, J.Phys.Chem. 53, 2823 (1970)
S.Huzinaga, ibid. 42, 1293 (1965)

- 16) G.W.van Dine Und R.Hoffmann, J.Amer.Chem.Soc. 90, 3227 (1968)
- 17) M.J.S.Dewar und M.C.Kohn, *ibid.* 94, 2704 (1972)
- 18) G.A.Olah, R.M.Schlosberg, J.Amer.Chem.Soc. 90, 2726 (1968)
- 19) C.Nordling, Angew.Chem. 84, 144 (1972)
- 20) J.M.Hollander, D.N.Hendrickson und W.J.Jolly, J.Phys.Chem. 49, 3315 (1968)
K.Siegbahn, C.Nordling, G.Johannson, J.Hedmann, P.F.Heden, K.Hemrin, U.Gelius, T.Bergmark, L.O.Werne R.Manne und Y.Baer, "ESCA Applied to free Molecules", North-Holland Publish.Co. Amsterdam 1969
- 21) H.Basch, Chem.Phys.Letters 5, 337 (1970)
- 22) P.D.Bartlett, "Non Classical Ions" W.A.Benjamin Inc. New York, Amsterdam 1965
- 23) H.C.Brown, Chem.Soc.(London) Spec.Publ. 16, 140 (1962)
H.C.Brown, Chem.in Britain, 199 (1966)
H.C.Brown, Acc.Chem.Res. 6, 377 (1973)
- 24) M.M.Martin und D.C.deJongh, J.Amer.Chem.Soc. 84, 3526 (1962)
P.D.Bartlett und R.E.Pincock, *ibid.* 84, 2445 (1962)
P.D.Bartlett und J.M.McBride, *ibid.* 87, 1727 (1965)
- 25) J.Hinz, Dissertation, Universität Münster, 1971
- 26) E.Wistuba, Dissertation, Universität Freiburg, 1976
- 27) H.Langhals, Dissertation, Universität Freiburg, 1974
- 28) P.D.Bartlett, G.N.Fickes, F.C.Haupt und R.Helgeson Acc.Chem.Res. 3, 177 (1970)
- 29) G.Dallinga und L.H.Toneman, Rec.Trav.Chim. 87, 796 (1968)
- 30) K.S.Pitzer, Chem.Rev. 27, 38 (1940)
- 31) H.Langhals, private Mitteilung
- 32) B.Giese, Angew.Chem. 89, 162 (1977)
- 33) W.Parker, R.L.Trauter, C.I.F.Watt, L.W.K.Chang und P.v.R.Schleyer, J.Amer.Chem.Soc. 96, 7121 (1974)
G.A.Olah, G.Liang, P.v.R.Schleyer, W.Parker und C.I.F.Watt, *ibid.* 99, 968 (1977)
- 34) G.Müller, Dissertation Universität München, 1962

- 35) H.Koch und W.Haaf, Liebigs Ann.Chem. 618, 251 (1958)
- 36) G.Komppa und S.Beckmann, Liebigs Ann.Chem. 512, 172 (1934)
S.Beckmann, R.Schaber und R.Bamberger, Chem.Ber. 87, 997 (1954)
C.Naegeli, L.Grüntuch und P.Lendorff, Helv.Chim. Acta 12, 227 (1929)
- 37) siehe auch Lit. 12)
- 38) Organic Synthesis, Coll.Vol. 5, 300
- 39) Organikum, VEB Berlin 1973, S. 453
- 40) K.Friedrich, private Mitteilung
- 41) J.D.Roberts, E.R.Trumbull, W.B.Benett und R.Armstrong, J.Amer.Chem.Soc. 72, 3122 (1950)
- 42) A.Oberlinner, Dissertation, Universität Münster 1970
- 43) K.Alder und G.Stein, Liebigs Ann.Chem. 514, 207 (1934)
- 44) E. van Tamelen und M.Shamma, J.Amer.Chem.Soc. 76, 2315 (1954)
- 45) C.D. ver Nooy und C.S.Rondestedt jr., J.Amer.Chem.Soc. 77, 3583 (1955)
- 46) O.Diels und K.Alder, Liebigs Ann.Chem. 460, 118 (1928)
- 47) K.Alder und W.Günzl, Chem.Ber. 93, 816 (1960)
- 48) H.Kwart und G.Null, J.Amer.Chem.Soc. 81, 2765 (1959)
- 49) W.R.Boehme, J.Amer.Chem.Soc. 81, 2764 (1959)
- 50) H.Langhals, Dissertation Uni Freiburg 1974
- 51) R.L.Bixler und C.Niemann, J.Org.Chem. 23, 742 (1958)
- 52) A.Oberlinner, Dissertation, Uni Münster, 1970
- 53) S.Beckmann, R.Schaber und R.Bamberger, Chem.Ber. 87, 1001 (1954)
- 54) H.Stetter, M.Schwarz und A.Hirschhorn, Chem.Ber. 92, 1629 (1959)
- 55) P.D.Bartlett und J.M.McBride, J.Amer.Chem.Soc. 87, 1727 (1965)
- 56) L.B.Humphrey, B.Hodgson und R.E.Pincock, Canad.J.Chem. 46, 3099 (1968)
- 57) V.Golzke, Dissertation Uni Freiburg, 1976
- 58) G.Komppa und S.Beckmann, Liebigs Ann.Chem. 512, 172 (1934)
- 59) K.Alder und G.Stein, Liebigs Ann.Chem. 514, 225 (1934)
- 60) S.Beckmann, R.Schaber und R.Bamberger, Chem.Ber. 87, 1001 (1954)

- 61) G.Komppa und S.Beckmann,Liebigs. Ann.Chem.
512,178(1934)
- 62) A.Oberlinner,Disertation,Uni Münster 1970
- 63) T.Sasaki,S.Eguchi und T.Katada,J.Org.Chem.
39,1239(1974)
- 64) Organikum,VEB Berlin ,S.453(1973)
- 65) J.Nelles,Ber.Deut.Chem.Ges. 65,1345(1932)
- 66) O.Diels und K.Alder,Liebigs Ann.Chem.460,117(1928)
- 67) DÄns-Lax,Chemiker-Kalender

Teil B

Zum Mechanismus der Thermolyse von Perestern

Teil B I.Theoretischer Teil

Inhaltsverzeichnis Teil B

<u>I. Theoretischer Teil</u>	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
2. Der Zerfallsmechanismus der Perester	3
3. Radikalpaare im Lösungsmittelkäfig	5
4. Untersuchungen über die Zerfallsweise einiger Perester	8
5. Der polare Effekt beim Peresterzerfall	10
6. Kriterien zur Unterscheidung von synchronem oder asynchronem Peresterzerfall	13
6.1. Das Viskositätskriterium	13
6.1.1. Theorie	13
6.1.2. Anwendungen und Grenzen	17
6.2. ^{18}O -Äquilibrierung	22
6.3. Das Aktivierungsvolumen	25
7. Zusammenfassung und Problemstellung	26
8. Synthesen	27
8.1. Synthesen der Carbonsäuren	27
8.1.1. 1-Norbornancarbonsäure	27
8.1.2. Bicyclo [2.2.2.] -1-octancarbonsäure	28
8.1.3. p-Methoxyperphenylelessigsäure	29
8.1.4. p-Cyanoperphenylelessigsäure	29
8.2. Synthesen der Carbonsäurechloride	29
8.2.1. N-Chlorcarbonyldiphenylketimin	29
8.2.2. Darstellung der übrigen Carbonsäurechloride	30
9. Synthesen der Perester	30
10. Synthesen der ^{18}O -markierten Perester	30
11. Synthesen der N-Benzylamide	31
12. Ergebnisse der ^{18}O -Äquilibrierungsversuche	32
13. CIDNP-Versuche	34
14. Qualitative Produktanalyse	35
15. Kinetische Meßmethode	36
15.1. Beschreibung der Arbeitstechnik	36
15.2. Auswertung der Meßergebnisse	37
16. Meßergebnisse	39
17. Diskussion und Interpretation der Ergebnisse	44

II. Experimenteller Teil

1. Darstellung der Carbonsäuren	48
1.1. 1-Norbornancarbonsäure	48
1.2. Bicyclo [2.2.2] -1-octancarbonsäure	49
1.3. p-Methoxyphenylelessigsäure	52
1.4. p-Cyanophenylelessigsäure	53
2. Darstellung der Carbonsäurechloride	54
2.1. Bicyclo [2.2.2] -1-octancarbonsäurechlorid	54
2.2. 1-Norbornancarbonsäurechlorid	54
2.3. p-Nitrophenylelessigsäurechlorid	54
2.4. Phenylelessigsäurechlorid	54
2.5. p-Methoxyphenylelessigsäurechlorid	54
2.6. p-Cyanophenylelessigsäurechlorid	55
2.7. N-Chlorcarbonyldiphenylketimin	55
3. Darstellung der Perester	57
3.1. Reinigung der Ausgangsmaterialien	57
3.2. Allgemeine Arbeitsweise	57
3.3. Bicyclo [2.2.2] -1-octanpercarbon- säure-tert.-butylester	58
3.4. 1-Norbornanpercarbonsäure-tert.-butylester	58
3.5. Peressigsäure-tert.-butylester	59
3.6. Perphenylelessigsäure-tert.-butylester	59
3.7. p-Nitroperphenylelessigsäure-tert.-butylester	59
3.8. p-Methoxyperphenylelessigsäure-tert.-butyl- ester	59
3.9. p-Cyanoperphenylelessigsäure-tert.-butylester	60
3.10. N-tert.-Butylperoxycarbonyldiphenylketimin	60
4. Äquilibrierung bei der Thermolyse von ¹⁸ O-markierten Perestern	61
4.1. Synthesen	61
4.1.1. Darstellung der N-Benzylamide als Vergleichssubstanzen	61
4.1.2. Darstellung der ¹⁸ O-markierten Carbon- säuren	62
4.1.3. Darstellung der ¹⁸ O-markierten Carbon- säurechloride	63

III.

4.1.4. Darstellung der ^{18}O -markierten Perester	64
4.2. Durchführung der Äquilibrierungsversuche	66
4.2.1. Methodenbeschreibung	66
4.2.2. Thermische Äquilibrierung	66
4.2.3. Syntheseversuche zur Darstellung von p-Nitrophenylessigsäure-N-benzylamid aus p-Nitroperphenylessigsäure- tert.-butylester	66
5. Beschreibung der Durchführung der kinetischen Messungen	67
6. Meßergebnisse	68
7. Literaturverzeichnis	72
8. Zusammenfassung Teil A + B	78

Einleitung

Die Bildung von Radikalen aus strukturell unterschiedlichen organischen Verbindungen wie Peroxiden, Perestern, Diazenen und Kohlenwasserstoffen initiierte nicht nur die rein pragmatische Aufgabe, für große Temperaturbereiche geeignete radikalische Initiatoren zu entdecken.

Vielmehr standen die Fragen nach den Zerfallsmechanismen bei der Radikalerzeugung sowie Struktur, Stabilität und Reaktivität der gebildeten Radikale im Mittelpunkt des Interesses.

Die Hybridisierung von Radikalzentren erwies sich dabei als eines der zentralen Probleme.

Der Annahme, es handle sich in Analogie zu den gesättigten Verbindungen um ein sp^3 -hybridisiertes Zentrum tetraedrischer Struktur mit einsamem Elektron in einem Hybridorbital, stand das Postulat eines sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffs mit freiem Elektron im p-Orbital gegenüber.¹⁻⁶⁾ Die Frage, ob Radikale tatsächlich bevorzugt in der planaren Form vorliegen, konnte bis heute nicht abschließend geklärt werden.^{4,5)}

Die erfolgreiche Korrelation der Reaktivitäten bei radikalbildenden Prozessen⁷⁻¹⁷⁾ mit der Erzeugung von Carbeniumionen durch lineare freie Enthalpiebeziehungen ermöglichte Aussagen über Stabilität und Struktur radikalischer Brückenköpfe.

So konnte beim Zerfall von Brückenkopfperestern⁷⁻¹²⁾ und -diazenen¹³⁻²³⁾ durch Vergleich mit den Solvolyskonstanten der entsprechenden Bromide, Chloride und Tosylate gesichert werden, daß steigende Ringspannung im Polyzzyklus die Reaktivität der Solvolyse im gleichen Sinne beeinflußt wie die Zerfallsgeschwindigkeit der Radikalbildner.

Aus diesen Ergebnissen resultieren zwei Folgerungen:

1. Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Radikalbildung wird das Brückenkopfradikal direkt erzeugt, nicht eine mögliche Vorstufe.

2. Bei Brückenkopfradikalen muß mit zunehmender Ringspannung mit Schwierigkeiten bei der Einplanierung des Radikals gerechnet werden, hochgespannte Brückenkopfradikale zeigen eine geringere Bildungstendenz als weniger gespannte Systeme.

Der Zerfallsmechanismus der Perester

Perester können heterolytisch nach Criegee²⁴⁻³³⁾ oder homolytisch^{7-12,34-38)} gespalten werden. Schließt man bei der Homolyse einen induzierten Zerfall³⁹⁾ + aus, so kann die Fragmentierung eines Peresters einstufig in einem Synchronprozeß erfolgen, bei dem die C_α-CO-Bindung gleichzeitig mit der Peroxidbindung gebrochen wird, oder unter Bruch lediglich der schwächsten Bindung (-O-O-) entsteht in einem Zweistufenprozeß zunächst ein Acyloxiradikal, das anschließend unter Spaltung einer weiteren Bindung decarboxiliert.

In Konkurrenz mit der CO₂-Abspaltung stehen sowohl Rekombination der Radikale im Lösungsmittelkäfig als auch Diffusion zu freien Radikalen mit deren charakteristischen Folgereaktionen.

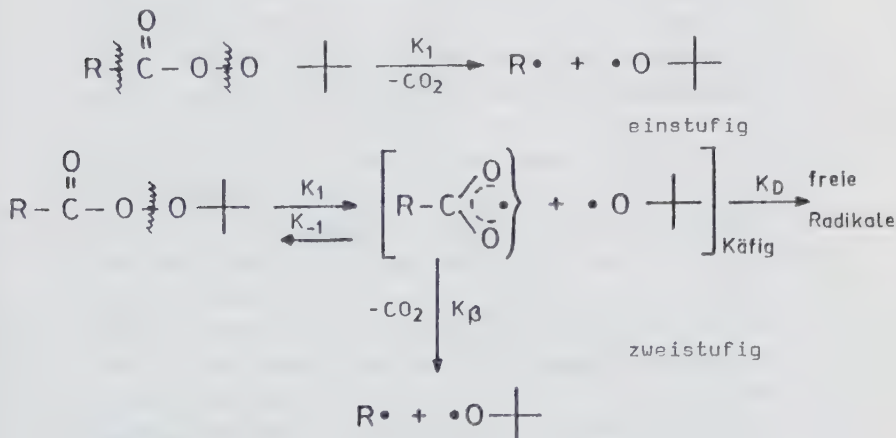


Abb. 1 Die Zerfallsweise von Perestern

+ Bei induziertem Zerfall³⁹⁾ nimmt die Initiatorkonzentration schneller ab, als es der Geschwindigkeitskonstanten der Thermolyse entspricht. Der Initiator wird nicht nur thermisch, sondern auch durch den Angriff freier Radikale gespalten.

Beim endothermen einstufigen Zerfall erwartet man gemäß dem Hammond-Prinzip⁴⁰⁾ einen späten Übergangszustand, dessen Geometrie eine starke Dehnung der Peroxidbindung beinhaltet, während die C_α -CO-Bindung im Normalfall weniger gedehnt ist. Mit schwächer werdender C_α -CO-Bindung kann diese Bindung aber auch stärker gedehnt sein^{15,24)}.

Beim zweistufigen Zerfall, bei dem sich Ausgangszustand und Übergangszustand wenig unterscheiden, sagt das Hammond-Prinzip einen frühen Übergangszustand voraus. Hier liegt praktisch keine Dehnung der C_α -CO-Bindung vor, diese Erwartung konnte Koenig⁴¹⁻⁴⁴⁾ mit Hilfe von Untersuchungen sekundärer kinetischer Isotopeneffekte stützen.

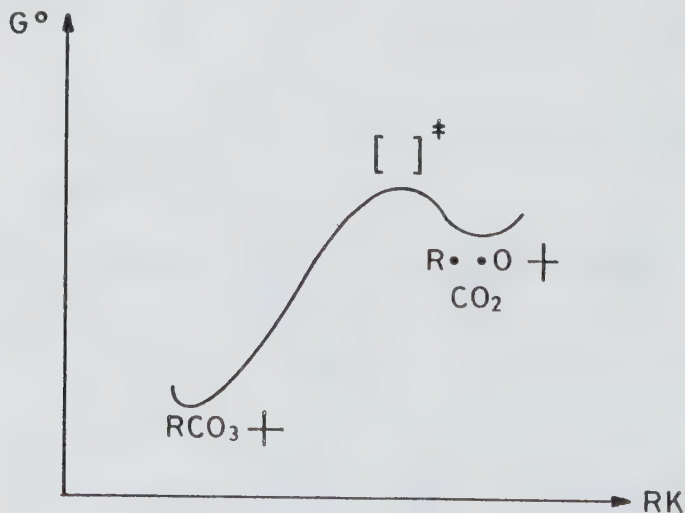


Abb. 2 Reaktionskoordinate des einstufigen Peresterzerfalls

Radikalpaare im Lösungsmittelkäfig

Bei der Homolyse von Radikalgeneratoren verschiedener Art (Perester, Peroxide, Diazene) in Lösung ist der Anteil an freien Radikalen, die übliche Folgereaktionen wie C-H-Abstraktion, Abfangreaktionen, Polymerisation usw. eingehen, in vielen Fällen signifikant geringer, als auf Grund der eingesetzten Initiatormenge zu erwarten wäre⁴⁵⁻⁴⁹⁾. Franck und Rabinowitch⁵⁰⁻⁵²⁾ schlugen zur Erklärung dieser Phänomene das Modell des Lösungsmittelkäfigs vor, in dem sich zunächst jedes aus einem Initiator gebildete Radikalpaar für eine endliche Zeit aufhält, bevor es nach Diffusion aus dem Käfig die oben genannten Reaktionen auslösen kann.

Koenig⁵³⁾ bezeichnete das Radikalpaar im Käfig als Primärpaar, die durch Rekombination ("Käfigumkehr") oder Disproportionierung gebildeten Substanzen als Primär- oder Käfigprodukte. Im Käfig wird das entstandene Primärradikalpaar von Solvensmolekülen so umgeben, daß eine schnelle Diffusion nur unter bestimmten Umständen (kleine Solvensviskosität, hohe Temperatur, geringe Drucke) möglich ist. Wird ein Radikalpaar durch Insertion eines Lösungsmittelmoleküls separiert, bevor bimolekulare Stöße zur Bildung von Primärprodukten führen konnten, so kommt es nach der Ausbildung eines Sekundärpaares zur unbehinderten Diffusion der freien Radikale im Lösungsmittel. Diese "kinetisch freien" Radikale können nun entweder direkt mit Abfängern oder mit dem Solvens zu sogenannten "Fluchtprodukten" (englisches Original "escape-products")⁵⁴⁾ abreagieren oder mit anderen frei diffundierenden Radikalen neue Käfigpaare, auch Diffusionspaare⁵⁴⁾ genannt, mit gleichem Schicksal wie die Primärpaare bilden. (siehe Abb.3)

Abk. KW = Kohlenwasserstoffe, OE = Olefine, AX = Abfänger
LH = Solvens

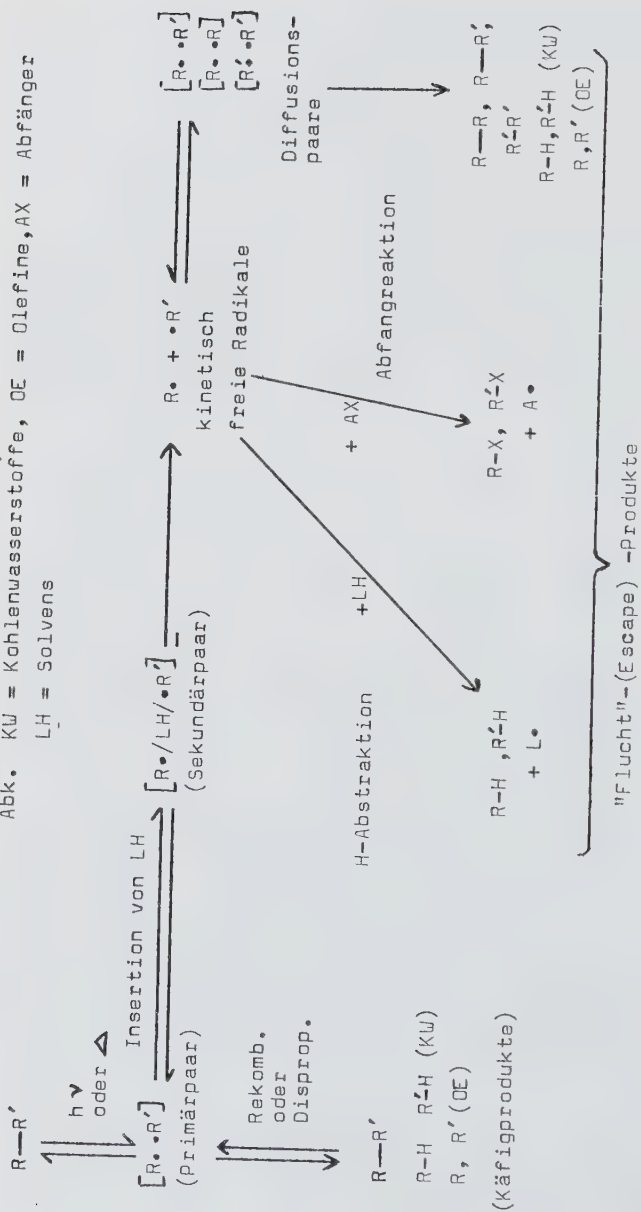


Abb. 3 REAKTIONSWEGE EINES RADIKALPAARES NACH HOMOLYSE EINES INITIATORS

Eine qualitative Betrachtungsweise des Käfigeffektes ermöglicht durch Produktanalysen die Bestimmung des Anteils der Primär- und der Escape-Produkte und damit eine grobe Abschätzung des Käfigeffektes in Abhängigkeit von diversen Parametern. Das Modell des Käfigeffektes ermöglicht folgende Aussagen, die zum größten Teil auch bereits experimentell verifiziert wurden ^{48,53)} :

1. Quantitative Bildung freier Radikale bei Reaktionen in der Gasphase ⁵⁵⁾
2. Bei Versuchen mit Radikalabfängern bleibt lediglich die Käfigumkehr unbeeinflusst.
3. Variation der Diffusionsgeschwindigkeit ⁵⁶⁾ durch Änderung
 - a) der Temperatur
 - b) des Druckes
 - c) der Solvensviskosität
4. Energetische Veränderungen im Käfig durch
 - a) Auftreten von radikaltrennenden Gasteilchen
 - b) Umwandlung von photochemischer in kinetische Energie bei Photolyse von Initiatoren mit kleinen Wellenlängen.
 - c) Elektrostatische Abstoßung bei Radikalpaaren mit gleicher Ladung
 - d) Änderung der Multiplizität des Radikalpaaresbeeinflussen den Anteil an Käfigprodukten.
5. Käfigprodukte zeigen gelegentlich partielle Retention der Konfiguration des Initiators ⁵⁷⁾.

Untersuchungen über die Zerfallsweise einiger Perester

Viskositätsmessungen⁵⁴⁾, ^{18}O -Scramblingexperimente,⁵⁸⁾ sekundäre kinetische Isotopeneffekte⁴¹⁻⁴⁴⁾ und Radikalabfangversuche⁵⁹⁾ belegen den zweistufigen Zerfall von Peressigsäure- und Perpropionsäure-tert.-butylester.

Im Falle des Perbenzoesäure-tert.-butylesters stützen neben den oben genannten Kriterien auch noch CIDNP-Messungen⁶⁴⁾ sowie die Bestimmung des Aktivierungsvolumens $\Delta V^\ddagger$ die Annahme des Zweistufenprozesses.

Widersprüchliche Resultate ergaben sich im Falle von Perphenylessigsäure- und p-Nitroperphenylessigsäure-tert.-butylester.

Pryor und Smith⁵⁴⁾ schlossen aus der Viskositätsabhängigkeit der Zerfallskonstanten beider Perester auf einen Zweistufenprozeß.

Sehr geringe sekundäre kinetische Isotopeneffekte bewogen Koenig⁴¹⁻⁴⁴⁾ zur Postulierung eines synchronen Vorgangs. Der hohe Wert von $15 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ für $\Delta V^\ddagger$ im Falle des p-Nitroperphenylessigsäure-tert.-butylesters deutet ebenfalls auf eine asynchrone Bindungsspaltung hin.⁶⁶⁾

Für Perphenylessigsäure-tert.-butylester resultierte jedoch ein Aktivierungsvolumen von $\Delta V^\ddagger = 0,4 \text{ cm}^3/\text{Mol}$,⁶⁷⁾ dieser Wert fällt eindeutig in die Größenordnung bei einstufigem Bindungsbruch (siehe Seite 25) .

Über die Zerfallsweise von Brückenkopfperestern sind bisher nur wenige Untersuchungen bekannt. Tabushi⁶⁸⁾ nahm für 1-Adamantanpercarbonsäure-tert.-butylester einen zweistufigen Zerfallsweg an, da die Produktanalyse geringe Mengen Carbonsäure aufwies.

Humphrey und Mitarbeiter^{8,10)} fanden bei der Produktanalyse des zersetzten 1-Norbornanpercarbonsäure-tert.-butylesters kleine Mengen an Carbonsäure, dieser Anteil ließ sich jedoch bei Zusatz eines Abfängers für das intermediär entstehende Acyloxiradikal nicht steigern.⁶⁹⁾

Herwigs Ergebnisse¹²⁾ für die Aktivierungsparameter einiger Brückenkopfperester legen den vorsichtigen Schluß nahe, daß bei einigen Systemen wie z.B. dem 1-Norbornylperester zweistufiger Zerfall vorliegen könnte, weil in diesen Fällen deutlich positive Aktivierungsentropien gemessen wurden, die für einen Asynchronzerfall sprechen.⁷⁰⁾ Beim einstufigen Zerfall ist der entsprechende Übergangszustand höher geordnet, weil zwei Bindungen gleichzeitig gebrochen werden müssen, es resultieren Werte für $\Delta S^\ddagger$ von Null oder gar negativem Vorzeichen.⁷⁰⁾

Golzke⁷¹⁾ fand eine lineare freie Enthalpiebeziehung zwischen den Logarithmen der Thermolysekonstanten der Brückenkopfperester und den Logarithmen der Solvolysiskonstanten der korrespondierenden Bromide. Mit abnehmender Ringspannung erfahren die Brückenkopfradikale eine immer stärkere Einebnung, dies deutet darauf hin, daß im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt auch die C_α -CO-Bindung gebrochen wird.

Der polare Effekt beim Peresterzerfall

Bartlett und Rüchardt ³⁴⁾ fanden bei der Thermolyse substituierter Perphenyllessigsäure-tert.-butylester eine lineare Korrelation zwischen den Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten der Peresterthermolyse und den σ^+ -Werten von Brown.^{35,36)}

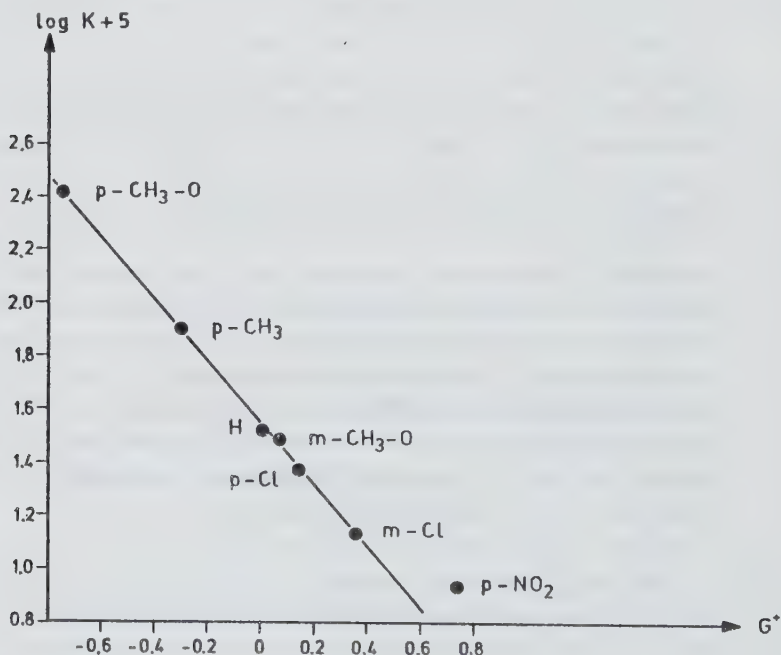


Abb.4 σ^+ -Beziehung bei der thermischen Zersetzung substituierter Perphenyllessigsäure-tert.-butylester ($T = 90,66^\circ \text{C}$; Chlorbenzol)

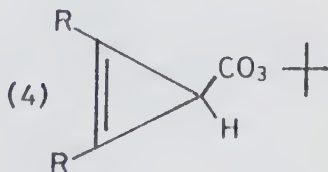
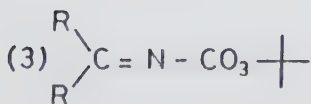
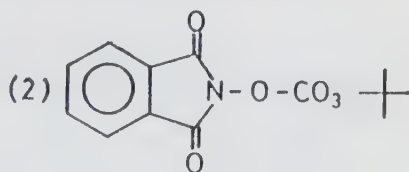
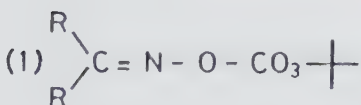
Dieses Ergebnis wurde mit dem polaren Effekt gedeutet, der die hohen Zerfallsraten von Perestern erklärt, bei denen im Übergangszustand eine auftretende Partialladung delokalisiert werden kann.

Rüchardt und Mitarbeiter³⁷⁾ zeigten weiter, daß es sich bei diesem Effekt nicht um eine Stabilisierung des entsprechenden Radikals handelte.

Bartlett und Hiatt⁷²⁾ erhielten nur eine vergleichsweise geringe Beschleunigung der Reaktivität bei α -Substitution mit Phenylgruppen, also keinen nennenswerten radikalstabilisierenden Einfluß.

Rüchardt und Pantke⁷⁴⁾ konnten hingegen zeigen, daß α -Cyan-substitution die Thermolysekonstanten sogar erniedrigt, der polare Effekt dominiert in diesen Fällen also eindeutig die Radikalstabilisierung.

Durch dieses neue Verständnis konnte auch die hohe thermische Stabilität der O-tert.-Butylperoxycarbonylketoxime (1),^{73,74} des O-tert.-Butylperoxycarbonyl-N,N-phthalohydroxylamins (2)⁷⁵⁾ und der N-tert.-Butylperoxycarbonylketimine (3)⁷⁶⁾ ebenso erklärt werden wie die thermische Labilität des Cyclopropenpercarbonsäure-tert-butylesters (4)²⁷⁾ und des Cycloheptatrienpercarbonsäure-tert.-butylesters (5)²⁸⁾.



Die Rolle des polaren Effekts bei der thermischen Zersetzung von Brückenkopfperestern ist bisher nicht genau erforscht.

Herwig¹²⁾ fand analog zu Cycloalkylsystemen^{12,77-79)} eine lineare Beziehung zwischen den Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten polyzyklischer Perester und den ¹³C-Kopplungskonstanten der entsprechenden polyzyklischen Kohlenwasserstoffe.

Langhals⁸⁰⁾ konnte aber nachweisen, daß die im Übergangszustand der Thermolyse von Brückenkopfperestern auftretende Partialladung gering ist, jedenfalls geringer als die Partialladung im Übergangszustand der Beckmann-Umlagerung.

Kriterien zur Unterscheidung von synchronem und asynchronem Peresterzerfall

Das Viskositätskriterium

Theorie

Wie schon auf Seite 7 erwähnt, ist die Größe von Käfigeffekten unter anderem eine Funktion der Lösungsmittelviskosität. Erhöht man die Viskosität durch Änderung des Solvens, absinkende Temperatur oder steigenden Druck, so sinkt die Geschwindigkeit der Diffusion und der Anteil der Käfigrekombination steigt mit zunehmender Verweildauer des Radikalpaares im Käfig an. Verschiedene Autoren^{43,44,47,56,58,61,81-87}) bemühten sich um die Darstellung einer quantitativen Beziehung zwischen der Solvensviskosität und der Größe der Käfigrekombination. Pryor und Smith⁵⁴) entwickelten zuerst ein Modell, das über eine Lösungsmitteleabhängigkeit der beobachteten Geschwindigkeitskonstanten beim Zerfall verschiedener Initiatoren (Perester, Diazene, Peroxide) Aufschluß über die Zerfallsweise dieser Radikalbildner geben konnte.

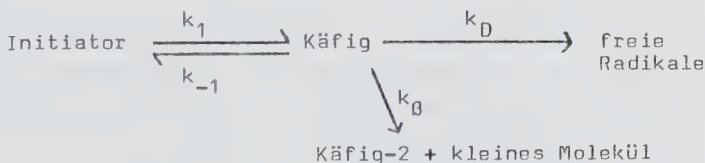


Abb.5 Allgemeiner Mechanismus beim Initiatorzerfall

Die Abkürzungen in Abb. 5 seien wie folgt erklärt:

- $k_{\text{beob.}}$ = experimentell ermittelte Geschwindigkeits-Konstante des Initiatorzerfalls
 k_1 = reale Geschwindigkeitskonstante Initiator-primärzerfalls
 k_{-1} = Geschwindigkeitskonstante der Käfigumkehr
 k_D = Diffusionsgeschwindigkeit
 k_β = Geschwindigkeitskonstante etwaiger β -Spaltungen im Käfig zu einem Radikalpaar im 2.Käfig

Die kinetische Ableitung für den Fall, daß k_1 der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und k_{-1} nicht sehr viel größer als k_D und k_β ist, liefert unter Anwendung des Stationaritätsprinzips nach BODENSTEIN⁸⁸⁾ folgenden Zusammenhang zwischen k_1 und $k_{\text{beob.}}$:

$$k_{\text{beob.}} = \frac{k_1 (k_D + k_\beta)}{k_{-1} + k_D + k_\beta} \quad (1)$$

Definiert man nun die Anteile des Käfigradikalpaares an der Diffusion ($= f_D$), an der β -Spaltung ($= f_\beta$), an der Käfigumkehr ($= f_r$) wie folgt

$$f_D = \frac{k_D}{k_{-1} + k_D + k_\beta} \quad f_\beta = \frac{k_\beta}{k_{-1} + k_D + k_\beta}$$

$$f_r = \frac{k_{-1}}{k_{-1} + k_D + k_\beta}$$

so folgt mit Beziehung (1) :

$$k_{\text{beob.}} = k_1 (f_D + f_\beta) \quad (2)$$

Per definitionem muß damit

$$f_D + f_r + f_B = 1 \quad (3) \quad \text{erfüllt sein.}$$

Mit (2) und (3) folgt dann:

$$k_{\text{beob.}} = k_1 (1 - f_r) \quad (4)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität η ⁸⁹⁾ und der Diffusionsgeschwindigkeit k_D ⁹⁰⁾ können über die folgenden Arrheniusbeziehungen wiedergegeben werden:

$$\eta = A_V \exp E_V/RT \quad (5)$$

$$k_D = A_D \exp -E_D/RT \quad (6)$$

mit

E_V = Aktivierungsenergie, die aufgewendet werden muß, bevor selbständige Diffusion im Solvens der Viskosität η eintreten kann

E_D = Aktivierungsenergie der Diffusion

A_V, A_D = präexponentielle Faktoren der Arrheniusbeziehungen

Unter der Voraussetzung, daß zwischen E_D und E_V eine lineare Beziehung besteht

$$E_D = E_V \cdot \alpha \quad (7)$$

ergibt sich mit (5) und (6) ein direkter funktioneller Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstanten der Diffusion und der Viskosität :

$$k_D = A_D (A_V/\eta)^\alpha \quad (8)$$

Formt man (1) um, so erhält man

$$\frac{1}{k_{\text{beob.}}} = \frac{1}{k_1} + \frac{k_{-1}}{k_1 k_D} \underbrace{\left(\frac{1}{1 + k_B/k_D} \right)}_{= Q} \quad (9)$$

Für zweistufigen oder partiell zweistufigen
Zerfall gilt : $k_B < k_D$ ⁺

So kann Q durch die Reihenentwicklung

$$Q = 1 - \frac{k_B}{k_D} + \left(\frac{k_B}{k_D}\right)^2 - \left(\frac{k_B}{k_D}\right)^3 + \dots$$

substituiert werden. Einsetzen von (8) in (9) liefert:

$$\frac{1}{k_{\text{beo}}} = \frac{1}{k_1} + \frac{k_{-1}}{k_1 A_D} \left(\frac{\eta}{A_V}\right)^\alpha \cdot \left\{ 1 - \frac{k_B}{A_D} \left(\frac{\eta}{A_V}\right)^\alpha + \left(\frac{k_B}{A_D}\right)^2 \left(\frac{\eta}{A_V}\right)^{2\alpha} \right\} \quad (10)$$

Für $k_B = 0$ oder $k_B/k_D \approx 0$ vereinfacht sich (10) zu

$$\frac{1}{k_{\text{beo}}} = \frac{1}{k_1} + \frac{k_{-1}}{k_1 A_D} \left(\frac{\eta}{A_V}\right)^\alpha \quad (11)$$

Diese letzte Gleichung stellt nun die erwünschte
Beziehung zwischen $1/k_{\text{beob.}}$ und η/A_V her.

⁺ (der Fall $k_B > k_D$ tritt nur auf bei Synchronzerfall, in diesem Moment gilt wegen $k_{-1} = 0$ (die Käfigrekombination von mehr als zwei Teilchen gilt als ausgeschlossen) die Gleichung (1) ohnehin in der Form $k_{\text{beob.}} = k_1$

Anwendungen und Grenzen

Bei der Anwendung der Pryor-Smith-Beziehung (11) müssen folgende Kriterien erfüllt sein:

1. Nur die Geschwindigkeitskonstante der Diffusion darf von der Lösungsmittelviskosität beeinflusst werden, die Diffusion sinkt parallel mit ansteigender Viskosität.
2. Eine Variation der Solvensviskosität darf nicht von einer Änderung der Solvationseigenschaften des Lösungsmittels begleitet werden.
3. Die Lebensdauer des Radikalpaares im Käfig muß größer sein als etwa 10^{-10} sec. (das ist die Zeit, die zur Trennung der Radikale durch Diffusion erforderlich ist).⁸¹⁾

Bei einer quantitativen Auswertung von Gleichung (11) d.h. Abschätzung von k_1 aus dem Ordinatenabschnitt und Berechnung von f_r aus (4) wird deutlich, daß eine Variation von α die Linearität der Beziehung (11) und damit die berechneten Werte für k_1 und f_r direkt beeinflusst. Die geeignete Wahl des Parameters α erweist sich also als das zentrale Problem der Methode.

Koenig⁶¹⁾ leitete allgemein für Käfigreaktionen einen Wert von 0,5 für α ab.

Eirich⁵⁶⁾ verifizierte diesen Wert für den Zerfall von Diacetylperoxid.

Eine gute lineare Korrelation für verschiedene Initiatoren (Perester, Peroxide, Diazene) ermittelten Pryor und Smith⁵⁴⁾ ebenfalls für $\alpha = 0,5$, im Widerspruch zu ihren eigenen früheren Arbeiten⁹¹⁾, wo für die gleichen Verbindungen ein Wert von $\alpha = 1$ vorgeschlagen wurde.

Untersuchungen von Koenig und Fischer⁵³⁾ sowie von Lorand⁴⁸⁾ ergaben sowohl für $\alpha = 0,5$ als auch für $\alpha = 1$ Abweichungen vom linearen Verhalten in allen Viskositätsbereichen.

Szwarc und Noyes^{81,92)} postulierten eine Verringerung des Käfigeffektes in niederviskosen Solventien, die auf deren geringen Dampfdruck zurückzuführen sind. Dieser ermöglicht eine rasche Insertion von Solvensmolekülen zwischen das Radikalpaar.

Koenig⁹³⁾ schließlich erhielt beim Zerfall von verschiedenen Perestern mit $\alpha = 0,75$ eine gute Linearität zwischen Viskosität und Käfigrekombinationsanteil.

Messungen des Zerfalls von Acetylperoxid⁹⁴⁾ ergaben, daß in diesem Falle k_B von der gleichen Größenordnung wie k_D sein mußte. Pryor und Smith⁵⁴⁾ konsolidierten dieses Ergebnis und zeigten ferner durch Kombination von ¹⁸O-Scrambling-Versuchen und Viskositätsabhängigkeitsmessungen die ungenügende Konstanz von k_1 in Solventien unterschiedlicher Viskosität.

Seltzer^{57 a)} fand für ein optisch aktives Diazen durch Messung von $k_{\text{beob.}}$ und der Racemisierungsgeschwindigkeit einen zweistufigen Zerfall ohne jede Viskositätsabhängigkeit. Wahrscheinlich täuschte eine rasche β -Spaltung ($-\text{CO}_2$) einen nach dem Viskositätskriterium einstufigen Zerfall vor.

In perhalogenierten oder aromatischen Lösungsmitteln konnten ebenfalls Abweichungen von viskositätskonformem Verhalten nachgewiesen werden.⁹⁵⁾

Solventien stark unterschiedlicher Struktur und mit drastisch unähnlichem Solvatationsverhalten erwiesen sich ebenfalls zur Anwendung des Viskositätskriteriums als ungeeignet.^{48,53,59,96-99)}

Eine bedeutende Rolle bei der Frage, wann das Viskositätskriterium bei der Entscheidung über Synchron - oder Asynchronzerfall sinnvollerweise angewendet werden darf, spielt die Zerfallstemperatur. Mit steigenden Thermolysetemperaturen gilt immer stärker $k_B \approx k_D$, so geht die Information über die Zerfallsweise aus der Viskositätsbeziehung verloren. Hohe Temperaturen "tarnen" also gleichsam einen möglichen zweistufigen Zerfall.

So fanden Pryor und Smith⁵⁴⁾ für den Zerfall von Peressigsäure-tert.-butylester, einem Initiator, der nach allen Informationen zweistufig zerfallen soll (siehe S.8), bei 130° C $k_{-1} \approx 0$, bei 100° C aber $k_{-1} \neq 0$, also eine Viskositätsabhängigkeit.

Weiterhin muß unbedingt auf den Umstand hingewiesen werden, daß zwischen den Viskositäten der geradzahligen n-Alkane (n = 8-16) bei höheren Temperaturen ein kleinerer Unterschied als bei tieferen Temperaturen besteht, siehe Tab.1

80° C	100° C	130° C	n-Alkan
n 0,3	0,25	0,2	n-Octan
n 1,15	0,996	0,65	n-Hexadecan

Unterschied: 0,85 0,75 0,45

Tabelle 1 : Viskositäten verschiedener n-Alkane
bei diversen Temperaturen (in cP)

Die Berechnung erfolgte nach Übernahme der Literaturdaten für die Arrheniusparameter⁵⁴⁾

Andererseits konnte die Anwendbarkeit des Viskositätskriteriums bei der Untersuchung der Zerfallsweise von Diazenen, deren zweistufiger Zerfall auch durch andere Methoden untermauert wurde, selbst bei 160° C nachgewiesen werden.¹⁰⁰⁾

Es bleibt fraglich ob dies auch für andere Initiatoren, wie z.B. Perester gilt.

In neuerer Zeit bemühten sich weitere Autoren um die Verbesserung des Viskositätsmodells.

Schuh und Fischer⁹⁷⁾ fanden eine direkte Proportionalität zwischen der Kettenlänge von n-Alkanen gleicher Viskosität (Variation der Temperatur!) und der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von tert.-Butylradikalen mit allylähnlichen Radikalen. Dieser strukturelle Einfluß des Solvens konnte durch die Einführung eines empirischen Faktors f (= " Mikroreibungsfaktor" ⁹⁷⁾) in der Stokes-Einstein-Beziehung eliminiert werden:

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi r \eta f}$$

D = Diffusionskoeffizient

k_B = Boltzmann-konst.

r = Diffusionsradius der Radikale

η = Viskosität

f = Mikroreibungsfaktor

T = Temp. (in Kelvin)

Verfeinerungen, die die endliche Größe und mögliche irreguläre räumliche Anordnungen diverser Radikale berücksichtigen⁹⁶⁻⁹⁹⁾, könnten das Viskositätsmodell ebenso verbessern wie die Untersuchungen von Störungen in der Käfigperipherie.⁹⁸⁾ Versuche, mit Rechenmodellen oder Computersimulationen¹⁰¹⁾ die Verhältnisse genauer zu beschreiben ergaben bis heute keine anwendbaren Resultate.

Unter Berücksichtigung dieser Problematik wurde als Modellsystem für die Untersuchung des Zerfallsmechanismus der Brückenkopfperester die Lösungsmittelreihe der geradzahligen n-Alkane der Kettenlänge C_8 bis C_{16} gewählt.

Zur Überprüfung der Beziehung von Pryor und Smith für $\alpha = 0,5$ wurden gleiche und ähnliche Perester bei möglichst niedrigen Temperaturen thermolysiert, bei denen die Viskositätsunterschiede der n-Alkane sich möglichst deutlich zeigten (die untere Temperaturgrenze ergab sich über die Halbwertszeit, die im Falle des 1-Norbornanpercarbonsäure-tert.-butylesters bei $80^\circ C$ immerhin etwa 10 Tage betrug (!)).

Auf die extrapolative Ermittlung von k_1 und f_T wurde wegen der auf Seite 17 diskutierten Ungenauigkeiten verzichtet. Über das Viskositätskriterium sollte nur ermittelt werden, ob einstufiger Zerfall ($k_{-1} = 0$) vorlag, in diesem Falle sollte eine lineare Auftragung von $1/k_{\text{beob.}}$ gegen η / A_V eine Gerade mit der Steigung Null ergeben.

^{18}O -Äquilibrierung

Nicht nur bei Ionenreaktionen¹⁰²⁾ von ^{18}O -markierten Verbindungen, sondern besonders auch bei Peroxiden und Perestern können Äquilibrierungsexperimente mit markiertem Sauerstoff Aufschlüsse über den vorliegenden Reaktionsmechanismus geben.

Koenig^{58,60)} fand vollständige Äquilibrierung bei der Erzeugung von Acetyloxy-(bzw. Benzoyloxy-) und tert.-Butoxyradikalpaaren durch Zerfall der N-Acetyl-(bzw. Benzoyl-) N-nitroso-O-tert.-butyl-hydroxylamine unter Bedingungen, unter denen die entsprechenden Perester stabil waren. Martin¹⁰³⁾ wies mit Hilfe von ^{18}O -Isotopenuntersuchungen auf die mögliche Primärspaltung der Peroxidbindung bei Acetyl- und Benzoylperoxid hin.

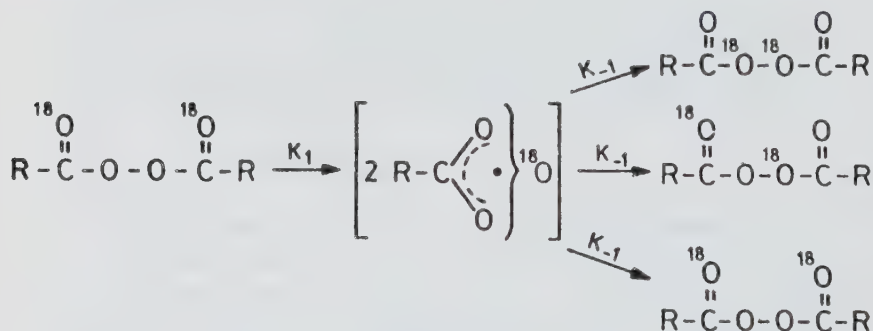


Abb. 6 ^{18}O -Äquilibrierung bei Peroxiden

Lorenz⁷⁸⁾ bediente sich der gleichen Methode bei der Aufklärung des Zerfallsmechanismus thermolysierter und photolysierter Cycloalkylperester.

Ebenfalls Koenig^{43,44)} unterstützte mit diesem Kriterium seine Aussage über den zweistufigen Zerfall von Peressigsäure-tert.-butylester, indem er die Werte für den Käfigrekombinationsanteil f_{rek} aus der Äquilibrierungsmethode mit denen aus der Viskositätsmessung verglich. (siehe Tab.2)

Methode	$f_{rek}(100^{\circ}C)$ a)	$f_{rek}(130^{\circ}C)$ a)
¹⁸ O-Äquibr.	0,42	0,30
Viskosit.-abh.	0,67	0,47 b)
	0,61	0,40 c)

Tabelle 2 : Vergleich der f_{rek} -Werte für den Zerfall von Peressigsäure-tert.-butylester in Nujol

a) berechnet nach der Gleichung $f_{rek} = 1 - k_{beob}/k_1$

b) $\alpha = 0,5$ c) $\alpha = 0,7$

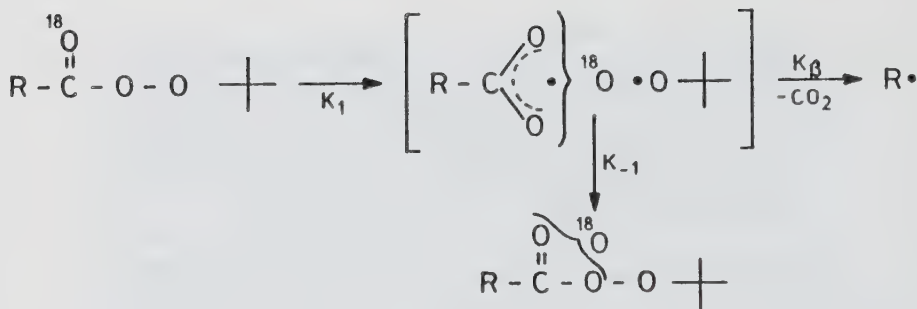


Abb.7: Äquilibrierungsschema von Perestern

Einschränkend muß zumindestens in den Fällen des Perpivalinsäure-tert.-butylesters und des Perbenzoesäure-tert.-butylesters auf die Möglichkeit hingewiesen werden, daß eine ^{18}O -Äquilibrierung auch mit anderen Modellen, z.B. einer 1,3 sigmatropen Umlagerung vom Cope-Typ erklärt werden kann⁶³).

Das Kriterium behält aber mindestens bei fehlender ^{18}O -Äquilibrierung seine Aussagekraft.

In der vorliegenden Arbeit sollte das Fehlen jeglicher ^{18}O -Äquilibrierung eine positive Aussage über den einstufigen Zerfall zweier Modellsubstanzen liefern.

Eine rein qualitative Betrachtung der eventuellen Veränderung des ^{18}O -Markierungsgrades wurde einer exakten Berechnung des Käfigrekombinationsanteils vorgezogen.

Die Thermolyse erfolgte zur Vermeidung schneller β -Spaltung bei tiefen Temperaturen (80°C) genau für die Zeitspanne einer Halbwertszeit.

Bei zumindest partiell zweistufigem Zerfall der Perester über zur Käfigumkehr befähigte Acyloxyradikale sollte der Carbonyl- ^{18}O -Markierungsanteil im zurückgewonnenen Perester abnehmen, da bei der Käfigrekombination auch ^{18}O in die Peroxidbindung eingebaut wird. Zur Ermittlung des Isotopengehaltes wurden die Perester in die massenspektrometrisch bequem zu handhabenden N-Benzylamide überführt.

Das Aktivierungsvolumen

Eine Erhöhung des Druckes bei konstanter Temperatur steigert die Viskosität der meisten Lösungsmittel,¹⁰⁴⁾ was zur Verkleinerung der Geschwindigkeitskonstanten der Diffusion führt. Diese Methode besitzt den einzigartigen Vorteil, daß die Viskosität innerhalb eines konstanten Mediums variiert werden kann, ohne daß sich andere Parameter, wie z.B. die Solvation ändern. Neuman und Mitarbeiter⁶⁵⁾ konnten zeigen, daß mit der Definition des Aktivierungsvolumens¹⁰⁵⁾

$$- \Delta V^\ddagger / RT = \frac{d \ln k}{dp}$$

und Gleichung (1) (siehe S.14) für das beobachtete Aktivierungsvolumen $\Delta V^\ddagger_{\text{beob}}$ die folgende Beziehung gilt:

$$\Delta V^\ddagger_{\text{beob}} = \Delta V^\ddagger_1 + RT \frac{d \ln (1+k_{-1})}{dp} \quad (k_D + k_B)$$

Die gleichen Autoren stellten bei Messungen des Aktivierungsvolumens über Druckbereiche von ca. 1000 bar fest, daß sich die Werte von $\Delta V^\ddagger_{\text{beob}}$ für Ein- bzw. Zweibindungsinitiatoren stark unterscheiden.

Bei synchronem Initiatorzerfall ergeben sich Werte für $\Delta V^\ddagger_{\text{beob}}$ von ca. 4-5 cm³/Mol, bei zweistufigem Zerfall erhält man wesentlich höhere Werte, 10-15 cm³/Mol.

Wegen dieser Unterschiede und der günstigen methodischen Voraussetzungen eignet sich die Messung des Aktivierungsvolumens als hervorragendes Kriterium zur Unterscheidung von Synchron- und Asynchronzerfall.

Leider konnten in der vorliegenden Arbeit keine Aktivierungsvolumina bestimmt werden, da die für den Zerfall beider Brückenkopfperester erforderlichen Temperaturen es nicht gestatteten, die Versuche in kurzer Zeit durchzuführen, die entsprechenden Geräte (Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt, Prof. Dr. H. Kelm) standen für einen längeren Zeitraum leider nicht zur Verfügung.

Zusammenfassung und Problemstellung

Zwischen der Thermolyse von unterschiedlich gespannten Brückenkopfperestern und der Solvolyse der analogen Bromide besteht eine lineare freie Enthalpiebeziehung. Dies bedeutet, daß die aus den Perestern gebildeten Radikale im Übergangszustand einplanar werden und daß ferner ein einstufiger Zerfallsmechanismus zu erwarten ist.

Bei den hochgespannten Brückenköpfen darf wegen der ungünstigen energetischen Lage eines sp^2 -hybridisierten Radikals am ehesten mit einer sehr geringen Dehnung der C_α -CO-Bindung und damit mit einem Mechanismuswechsel zum Zweistufenprozeß gerechnet werden.

Mit Hilfe des Viskositätskriteriums, der ^{18}O -Äquilibration und der CIDNP-Versuche sollte der Zerfallsweg des Bicyclo[2.2.2]-1-octanpercarbonsäure- und des 1-Norbornanpercarbonsäure-tert.-butylesters näher geklärt werden.

Ebenso sollte die Sonderstellung des p-Nitroperphenyl-essigsäure-tert.-butylesters untersucht werden, der nach dem Viskositätskriterium und nach Untersuchungen des Aktivierungsvolumens zweistufig zerfällt und der Hammett-Beziehung genügt, aber doch etwas zu schnell zerfällt, um genau auf der Geraden für die Brown'-sche σ^+ -Beziehung zu liegen, was wegen des polaren Effektes eindeutig auf Synchronzerfall hindeutete.

Zur Absicherung der Anwendbarkeit des Viskositätskriteriums in bestimmten Temperaturbereichen wurde die Viskositätsabhängigkeit beim Zerfall von Peressigsäure-tert.-butylester und einigen p-substituierten Perphenyl-essigsäure-tert.-butylestern zu reproduzieren versucht.

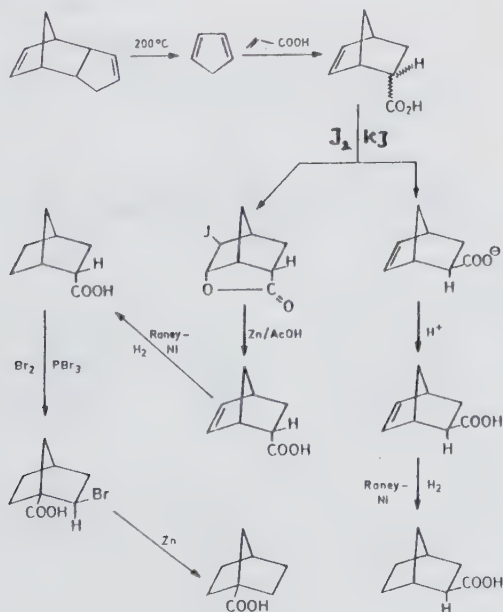
Der wegen des polaren Effektes stabile Perester N-tert.-Butylperoxycarbonyldiphenylketimin sollte zweistufig zerfallen und diese Vermutung über das Viskositätskriterium erhärtet werden.

Synthesen und Syntheseversuche

Synthesen der Carbonsäuren

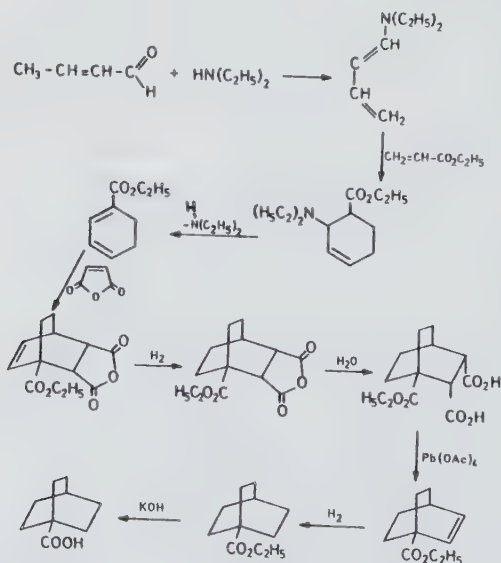
1-Norbornancarbonsäure¹⁰⁶⁻¹¹¹⁾

Durch Monomerisierung von Dicyclopentadien hergestelltes Cyclopentadien ließ sich in einer Diels-Alder-Reaktion zum Isomerengemisch der *exo*- und *endo*-2-Norbornancarbonsäuren umsetzen. Über die Jodlactonbildung gelang^{108,111)} die Abtrennung des *endo*-Isomeren. Die Spaltung des Jodlactons mit Zink in Eisessig und die anschließende katalytische Hydrierung führte zur *endo*-2-Norbornancarbonsäure. Ansäuern der wäßrigen Phase aus Lactonisierung und Hydrierung führte zur *exo*-2-Norbornancarbonsäure. Durch α -Halogenierung der *endo*-2-Norbornancarbonsäure nach Hell-Volhard-Zelinsky erhielt man unter Wagner-Meerwein-Umlagerung die *exo*-2-Bromo-1-norbornancarbonsäure¹¹¹⁾. Enthalo-genierung mit Zink ergab die 1-Norbornancarbonsäure.



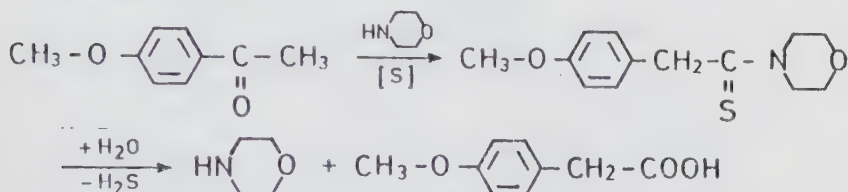
Bicyclo[2.2.2]-1-octancarbonsäure^{112,113)}

Crotonaldehyd und Diethylamin reagierten zu Diethylaminobutadien. Diels-Alder-Reaktion mit Acrylsäuremethylester lieferte 2-Diethylamino-3-cyclohexencarbonsäureethylester, der durch thermische Abspaltung von Diethylamin in 1,3-Cyclohexadiencarbonsäureethylester überging. Das 1,3-Dien wurde in einer weiteren Diels-Alder-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid umgesetzt, das Addukt hydriert, zur Dicarbonsäure verseift und durch oxidative Decarboxilierung mit Blei-IV-Acetat in das 1-Carbethoxy- Δ^2 -bicyclo[2.2.2]octen überführt. Hydrierung des Esters und anschließende Verseifung ergab die Bicyclo[2.2.2]-1-octancarbonsäure.



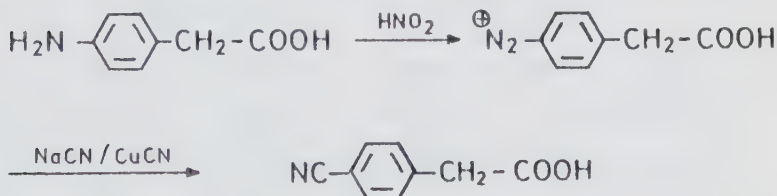
p-Methoxyphenylessigsäure 114)

p-Methoxyacetophenon wurde nach Willgerodt-Kindler 114) mit Morpholin und Schwefel über das Thiomorpholid zur p-Methoxyphenylessigsäure umgesetzt.



p-Cyanophenylessigsäure 115)

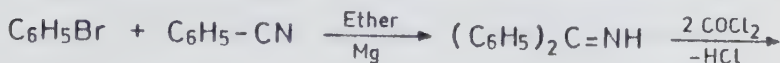
p-Aminophenylessigsäure wurde mit salpetriger Säure diazotiert und nach Sandmeyer in p-Cyanophenylessigsäure überführt.



Synthesen der Carbonsäurechloride

N-Chlorcarbonyldiphenylketimin 116, 117)

Diphenylketimin 116) war aus Benzophenon und Brombenzol durch Grignard-Reaktion zu erhalten. Chlorformylierung 117) mit Phosgen lieferte N-Chlorcarbonyldiphenylketimin und die tautomere Form Chlordiphenylmethylisocyanat.



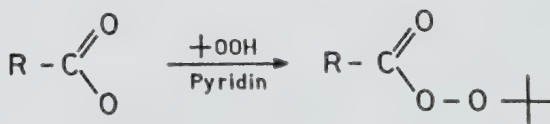
Darstellung der übrigen Carbonsäurechloride

Die Säurechloride der übrigen Carbonsäuren wurden sämtlich in üblicher Weise mit Thionylchlorid unter Katalyse von absolutem Dimethylformamid synthetisiert.



Synthese der Perester ³⁴⁾

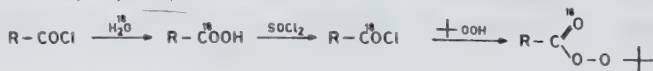
Die Perester wurden aus den Säurechloriden durch Umsetzung mit absolutem tert.-Butylhydroperoxid unter Verwendung von absolutem Pyridin als Base synthetisiert.



R = CH₃- , p-NO₂-C₆H₄-CH₂- , p-CH₃-O-C₆H₄-CH₂-
p-NC-C₆H₄-CH₂- , C₆H₅-CH₂- , (C₆H₅)₂C=N- ,
1-Norbornyl- , Bicyclo[2.2.2]-1-octyl-

Synthese der ¹⁸O-markierten Perester

Aus den Carbonsäurechloriden wurde durch Hydrolyse mit H₂¹⁸O (normalisiert 10 % bzw. 62,5 %) die isotopenmarkierten Carbonsäuren gewonnen, übliche Umsetzung mit Thionylchlorid führte zu den Säurechloriden, Reaktion mit tert.-Butylhydroperoxid zu den ¹⁸O-markierten Perestern.



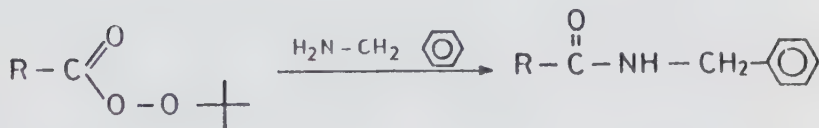
R = 1-Norbornyl- , Bicyclo[2.2.2]-1-octyl-

Synthese der N-Benzylamide ^{116,117)}

Die N-Benzylamide wurden nach einer allgemeinen Organikumvorschrift ¹¹⁸⁾ aus den Carbonsäurechloriden hergestellt, um als Vergleichssubstanz für die aus den Perestern synthetisierten N-Benzylamide ¹¹⁶⁾ zu dienen.



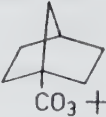
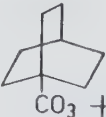
R = 1-Norbornyl-, Bicyclo[2.2.2.]-1-octyl-



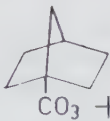
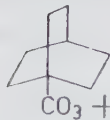
R = 1-Norbornyl-, Bicyclo[2.2.2.]-1-octyl-

Ergebnisse der ^{18}O -Äquilibrierungsexperimente

Aus 1-Norbornanpercarbonsäure-tert-butylester und Bicyclo [2.2.2.] Octan-1-percarbonsäure-tert.-butylester wurden wie auf S.66 beschrieben vor und nach Thermolyse bei 80°C in n-Octan die N-Benzylamide hergestellt und der massenspektrometrischen Analyse unterzogen. Zur Ermittlung des Verhältnisses $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ wurde einfach das Verhältnis der Molekülbasispeaks $M+2/M$ herangezogen. Auf die genaue Berechnung mit Hilfe der die natürlichen Isotopenverteilungen beschreibenden Gleichungen von BEYNON⁽¹⁹⁾ konnte verzichtet werden, da ^{16}O in der natürlichen Isotopenverteilung mit 99,8 % vorkommt, die Genauigkeit der massenspektrometrischen Methode im vorliegenden Fall⁽²⁰⁾ aber allenfalls 2 % beträgt. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengefaßt.

Atom % ^{18}O	vor	nach Thermolyse
(1) 	6,3 6,2	6,7 5,9
(2) 	6,2 6,6	6,2 6,3

Tab. 3 Ergebnisse der massenspektrometrischen Analyse der aus den Perestern 1 und 2 erhaltenen N-Benzylamide (H_2^{18}O ca.10%) 50% Umsatz bei 80°C in n-Octan

Atom % ^{18}O		vor	nach Thermolyse
(1)		$^{+}$ 25,3 24,4	24,8 24,4
(2)		31,7 32,2	32,7 32,1

Tab. 4 Ergebnisse der massenspektrometrischen Analyse
 der aus den Perestern 1 und 2 erhaltenen
 N-Benzylamide (H_2^{18}O 62,5 %)
 50 % Umsatz bei 80°C in n-Octan

Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, daß kein nennens-
 werter Abfall an ^{18}O -Markierung nach der Thermolyse festzu-
 stellen ist, die Fehlergrenzen liegen mindestens bei 1 Atom %,
 so konnte in diversen Fällen eine scheinbare Zunahme
 an ^{18}O -Markierung nach der Thermolyse beobachtet werden.

$^{+}$ Die massenspektroskopischen Isotopenanalysen konnten
 nur jeweils zweifach ausgeführt werden, die gewünschte
 mehrfache Aufnahme der Spektren zur Ermittlung eines
 Mittelwertes mit Standardabweichung war leider nicht
 möglich, da der Service-Betrieb für Massenspektren am
 Chemischen Institut der Universität Freiburg seit
 August 1979 wegen Stellenmangel eingestellt werden mußte.

CIDNP-Versuche

Bei der Aufnahme von ^1H -CIDNP-Spektren (freundlicherweise durchgeführt von Herrn H. Langhals im Institut für Physikalische Chemie der Universität Zürich) konnten bei Temperaturen von 100°C bzw. 130°C keine Signale mit verstärkter Absorption und Emission festgestellt werden, als Lösungen von 1-Norbornanpercarbonsäure-tert.-butylester und p-Nitroperphenylelessigsäure-tert.-butylester in Octamethylcyclotetrasiloxan/Diphenylether 1:1 untersucht wurden.

Es wird vermutet,¹²²⁾ daß die Grundvoraussetzung für das Auftreten von CIDNP-Phänomenen¹²³⁾, nämlich daß ein Radikalpaar gleicher Multiplizität im Zeitraum der

^1H -NMR-Meßzeit existiert, im Falle der Peresterthermolyse nicht erfüllt ist, da die Spinrelaxationszeit des tert.-Butoxyradikals kleiner als 10^{-8} sec ist.¹²²⁾

Ein weiterer Grund für das Fehlen von CIDNP-Signalen wäre eine schnelle CO_2 -Abspaltung, die in der Größenordnung der Käfiglebensdauer liegt.

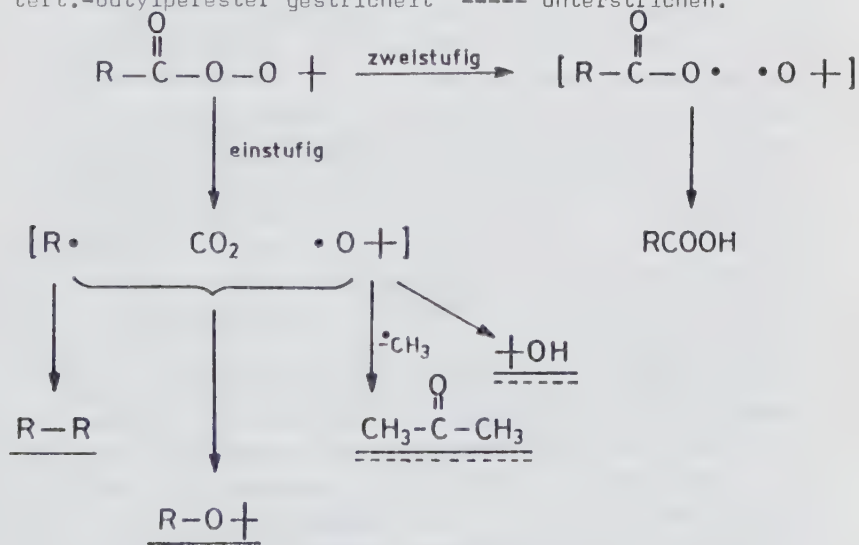
Es überrascht, daß Rykov und Buchachenko⁶⁴⁾ beim Zerfall des Perbenzoesäure-tert.-butylesters die Existenz von CIDNP-Signalen angaben, bei diesem Perester ist die CO_2 -Abspaltung vergleichsweise langsam, aber auch hier sollte eine schnelle Spinrelaxation das Entstehen von CIDNP-Signalen verhindern.

Qualitative Produktanalyse

Die bei den Versuchen zur Aufnahme von CIDNP-Signalen erhaltenen ^1H -NMR-Spektren konnten zur Ermittlung der bei der Peresterthermolyse entstandenen Produkte ausgewertet werden. Da die Spektren ohne Integration aufgenommen wurden, war nur eine qualitative Bestimmung möglich. Die Ergebnisse sind im folgenden Zerfallsschema für die Perester eingefügt, im ^1H -NMR-Spektrum tatsächlich gefundene Produkte sind wie folgt markiert:

Produkte aus der Thermolyse von p-Nitro-perphenyllessigsäure-tert.-butylester sind durchgezogen unterstrichen

Produkte aus der Thermolyse von 1-Norbornancarbonsäure-
tert.-butylperester gestrichelt ----- unterstrichen.



Zerfallsprodukte bei der Thermolyse von p-Nitrophenyl-
peressigsäure- und 1-Norbornancarbonsäure-tert.-butylester
in Diphenylether/Octamethylcyclotetrasiloxan bei 130° C

Kinetische Meßmethode

Die Kinetik des Peresterzerfalls wurde ausschließlich IR-spektroskopisch verfolgt.

Beschreibung der Arbeitstechnik

Die Thermolyse der etwa $4 \cdot 10^{-2}$ molaren Peresterlösungen in den geradzahligen n-Alkanen C_8 - C_{16} erfolgte in als Ampullen⁺ dienenden kleinen Reagenzgläsern.

Die Lösungen wurden in einem Thermostaten der Firma Haake bzw. Lauda thermolysiert. Mit Hilfe eines Kontaktthermometers bzw. einer Regelelektronik mit Platinwiderstandsdraht konnte eine Temperaturkonstanz von $0,05^\circ C$ erreicht werden, die mit Hilfe eines geeichten Thermometers überwacht wurde.

Nach Absicherung der Gültigkeit des Lambert-Beer-schen Gesetzes über eine durch eine Verdünnungsreihe erhaltene Eichgerade in einem Bereich von 0,2 bis 0,99 für die Durchlässigkeit D wurde bei jeder Kinetik gesichert, daß die Anfangsdurchlässigkeit D_0 den Wert von 0,2 nicht unterschritt (Variation der Spaltbreite).

Die übliche Arbeitsweise^{34,78,79)} wurde in zwei Punkten variiert:

1. Die Auswertung erfolgte nicht über eine Eichgerade, sondern über ein rechnerisches Verfahren (siehe nächsten Abschnitt). Der Substanzbedarf pro Kinetik betrug bei ca. 10 Meßpunkten ungefähr 5 ml Stammlösung, d.h. bei einem Molekulargewicht von 250 ungefähr 60 mg.

2. Die jeweilige Durchlässigkeit wurde mit einem Schreiber ermittelt, der mit dem IR-Gerät gekoppelt war. So konnte die Kinetik auch unter Benutzung eines wenig aufwendigen Gerätes (Beckmann IR 5 A) aufgenommen werden.

⁺ Alle Proben wurden unter Stickstoff eingeschmolzen.

Zur Vermeidung von induziertem Zerfall wurde jede Kinetik unter doppelt äquimolarem Zusatz des Inhibitors 2,6 Di-tert.-Butylphenol durchgeführt.

Auswertung der Meßergebnisse

Die Abnahme der Peresterkonzentration mit der Zeit bei der Thermolyse kann man IR-spektroskopisch durch Abnahme der Intensität der Carbonylbande verfolgen.

Die Reaktion verläuft nach einem Geschwindigkeitsgesetz¹²⁴⁾

1.Ordnung, es gilt:

$$k_1 = \ln \frac{\frac{C_0}{C_i}}{t} \quad (\text{sec}^{-1})$$

C_0 = Konzentration zur Zeit $t = 0$ sec.

C_i = Konzentration zur Zeit $t = i$ sec.

t = Zeit (sec.)

Mißt man im Gültigkeitsbereich des Lambert-Beer-schen Gesetzes¹²⁵⁾ so kann man die Konzentration durch die Extinktion E ausdrücken:

$$E = \epsilon c \cdot d$$

ϵ = molarer Extinktionskoeffizient

d = Schichtdicke in cm

Unter Berücksichtigung der Extinktion der vollständig (5 -10 Halbwertszeiten) thermolysierten Probe gilt:

$$C_i = \frac{E_i - E_\infty}{d} \quad \text{und} \quad C_0 = \frac{E_0 - E_\infty}{d}$$

E = Extinktion zur Zeit $t \approx 5-10 t_{1/2}$

Es folgt direkt :

$$k_1 = \ln \frac{\frac{E_0 - E_\infty}{E_i - E_\infty}}{t} \quad (12)$$

Die Berechnung dieses letzten Ausdrucks aus den experimentell ermittelten Durchlässigkeiten D_0 , D_∞ , D_i erfolgte über die Beziehung $E = -\log D$.

Gleichung (12) kann nun zur rechnerischen und graphischen Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k_1 benutzt werden.

Bei der Auftragung $\ln \frac{E_0 - E_\infty}{E_i - E_\infty}$ gegen die Zeit t_i

resultiert eine die Meßpunkte verbindende Ausgleichsgerade mit dem Anstieg k_1 .

Die Ermittlung von k_1 , der Standardabweichung σ_k , des Korrelationskoeffizienten r , sowie des prozentualen statistischen Fehlers $\frac{\sigma_k}{k}$ geschah mit dem programmierbaren Taschenrechner Hp 65 der Firma Hewlett-Packard.¹²⁶⁾ Als Grundlage für das Programm diente die Methode, eine Ausgleichsgerade mit Minimierung der Summe der Fehlerquadrate zu ermitteln.

Die Fehlerbetrachtung erfolgte jeweils unter Angabe der mathematisch zu ermittelnden statistischen Fehler

$$\frac{\sigma_k}{k}$$

Die systematischen Fehler der Zeit, der Konzentration und der Temperatur können nur grob abgeschätzt werden, eine realistische Abschätzung des Gesamtfehlers in k_1 sollte nicht über 5 % liegen, wenn man sich der IR-spektroskopischen Methode bedient.

Meßergebnisse

Sämtliche Meßergebnisse der Thermolyse aller Perester in Abhängigkeit von der Viskosität des Lösungsmittels sind in Abb. 8 zusammengefaßt.

Die Ergebnisse der einzelnen Kinetiken sind dem experimentellen Teil Abschnitt 6. zu entnehmen.

Die Werte für $(\eta/A_V)^{1/2}$ wurden mit Hilfe der Gleichung

$$\eta = A_V \exp (E_V/RT)$$

aus den bekannten Arrheniusparametern⁵⁴⁾ errechnet.

	T °C	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆
η/A_V	80	4,34	5,88	7,26	8,77	9,92
	90	4,17	5,60	6,88	8,26	9,31
	100	4,01	5,35	6,53	7,81	8,77
	120	3,74	4,91	5,93	7,03	7,86
	130	3,62	4,72	5,68	6,70	7,47

Tabelle 5: $(\eta/A_V)^{1/2}$ -Werte für die geradzahligen n-Alkane n-Octan bis n-Hexadecan bei verschiedenen Temperaturen.⁵⁴⁾

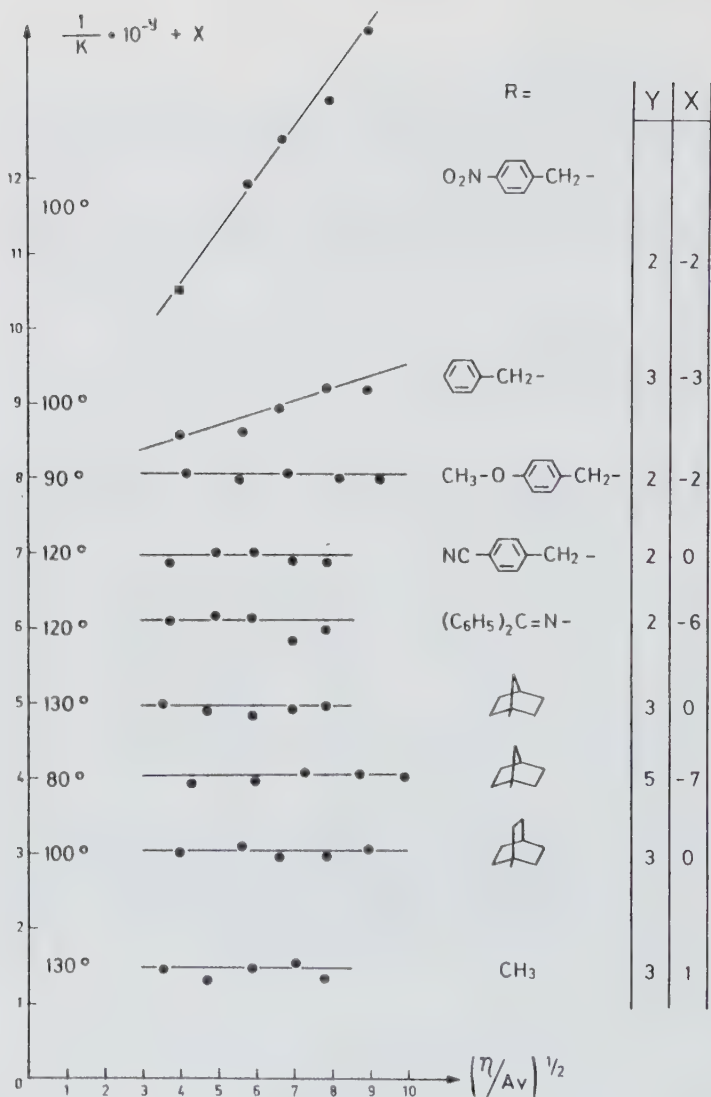


Abb. 8 : Ergebnisübersicht der Viskositätsabhängigkeitsbestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Peresterthermolyse in den n-Alkanen der Kettenlänge 8-16(geradzahlig). Graphische Auftragung nach der Pryor-Smith-Beziehung (11) (siehe auch Seite 16)

Die Abbildungen 9 und 10 auf den folgenden Seiten illustrieren in deutlicher Weise ,daß sowohl p-Cyanoperphenylelessigsäure- als auch p-Nitroperphenylelessigsäure-tert.-butylester der von Bartlett und Rüchardt³⁴⁾ ermittelten σ^+ -Beziehung genügen, auch wenn in beiden Fällen auf die jeweiligen Meßtemperaturen extrapoliert werden mußte. P-Nitroperphenylelessigsäure-tert.-butylester zerfällt also nicht zu "schnell" ,wenn unter Zusatz eines Inhibitors gemessen wird.

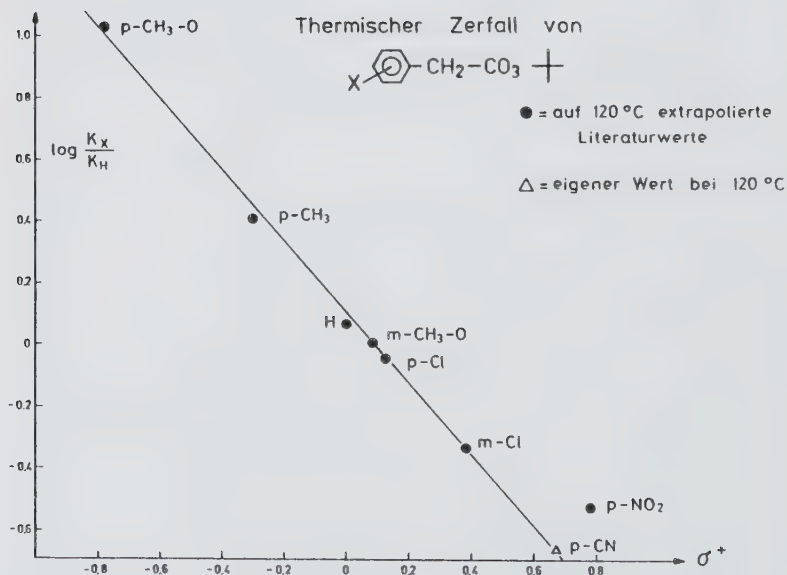


Abb. 9 Brown'sche σ^+ -Beziehung beim thermischen Zerfall von p-substituierten Perphenylelessigsäure-tert.-butylestern (Literaturwerte³⁴) in Chlorbenzol, eigener Wert in n-Octan) Extrapolation auf 120 °C

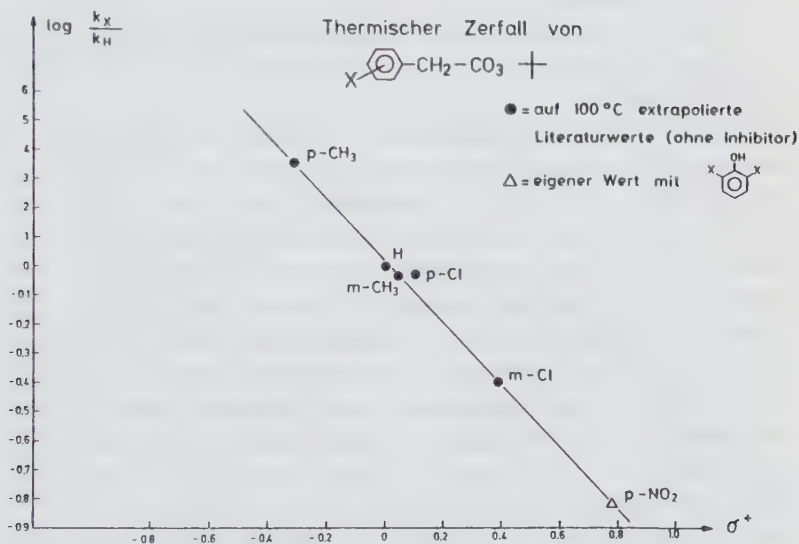


Abb. 10 : Brown'-sche σ^+ -Beziehung beim thermischen Zerfall von p-substituierten Perphenyllessigsäure-tert.-butylestern (Literaturwerte³⁴) in Chlorbenzol, eigener Wert in n-Dodecan) Extrapolation auf 100°C

Diskussion und Interpretation der Ergebnisse

1. In Übereinstimmung mit Pryor, der bei 130⁰ C nur eine sehr geringe Viskositätsabhängigkeit der Zerfallskonstanten des Peressigsäure-tert.-butylesters fand, konnte bei den eigenen Untersuchungen gar keine Viskositätsabhängigkeit ermittelt werden.
2. Folglich wurden für alle übrigen Viskositätstests Meßtemperaturen gewählt, die zum Teil deutlich niedriger als 130⁰ C lagen.
3. Die erfolgreiche Anwendung des Viskositätskriteriums konnte im Falle des p-Nitroperphenylessigsäure-tert.-butylesters demonstriert werden, es gelang, die Meßwerte von Pryor und Smith annähernd zu reproduzieren. Beim Perphenylessigsäure-tert.-butylester liegt die gefundene leichte Viskositätsabhängigkeit vermutlich innerhalb der Meßfehlergrenzen, wenn auch Pryor und Smith diese Abhängigkeit ebenfalls feststellen konnten.
4. Die p-Cyan- und p-Methoxy- substituierten Perphenylessigsäure-tert.-butylester zeigten keine Viskositätsabhängigkeit, in Einklang mit den Ergebnissen von Bartlett und Rüchardt liegt offensichtlich Synchronzerfall vor. Ferner erfüllt die p-Cyan-substituierte Verbindung in sehr schöner Weise die von den obigen Autoren gefundene σ^+ -Beziehung.
5. N-tert.-Butylperoxycarbonyldiphenylketimin zeigt keine Viskositätsabhängigkeit der Thermolysekonstanten, dennoch kann nicht ausgeschlossen werden, daß bei der relativ hohen Meßtemperatur (120⁰ C) auf die Spaltung der Peroxidbindung in einem Asynchronprozeß eine sehr schnelle β -Spaltung folgt, diese Decarboxilierung verlief analog zur CO₂-Abspaltung bei N-substituierten Carbonsäuren.

6. Mit zwei unabhängigen Methoden, der ^{18}O -Äquilibration und der Viskositätsabhängigkeit, konnte der vermutlich einstufige Zerfall der beiden Brückenkopferester weiter gesichert werden, wenn auch einschränkend eingeräumt werden muß, daß eine schnelle CO_2 -Abspaltung nach zweistufigem Bindungsbruch mit beiden Methoden nicht erfaßt werden kann. In diesem Falle hätte die Produktanalyse aber wenigstens geringe Anteile an Carbonsäure aufweisen müssen.

7. Eine recht widersprüchliche Situation liegt im Falle des p-Nitroperphenylelessigsäure-tert.-butylesters vor. Dieser Perester genügt der σ^+ -Beziehung (siehe Abb. 9 S. 42) nur unzureichend, er zerfällt zu schnell.

Bei Versuchen mit Jod als Radikalabfänger wird diese Beziehung jedoch exakt erfüllt ³⁵⁾.

Das gleiche Ergebnis wurde in der vorliegenden Arbeit unter Verwendung eines anderen Inhibitors (2,6 Di-tert.-butylphenol) bestätigt, siehe Abb. 10 S. 43. Dieses Resultat sollte jedoch mit einiger Vorsicht betrachtet werden, da die Literaturwerte auf die eigene Meßtemperatur extrapoliert werden mußten. Der zu schnelle Zerfall bei der Thermolyse ohne Abfänger kann also mit induziertem Zerfall (siehe Fußnote Seite 3) gedeutet werden. Wegen des offensichtlich deutlichen polaren Effektes sollte diese Verbindung also synchron gespalten werden.

Dies steht im Widerspruch zu den eigenen und den Literaturergebnissen für die Viskositätsabhängigkeit der Zerfallskonstanten, es ist aber andererseits nicht auszuschließen, daß die Geschwindigkeitskonstante des induzierten Zerfalls viskositätsabhängig sein könnte.

Eine Entscheidung über die Zerfallsart dieses Peresters konnte nicht herbeigeführt werden, allerdings stützt das Ergebnis der Produktanalyse die Annahme eines Synchronzerfalls. Bei zweistufigem Zerfall hätte man mindestens

die Existenz von geringen Mengen an Carbonsäure nachweisen können.

Bedauerlicherweise konnten die ^{18}O -Äquilibrierungsexperimente nicht durchgeführt werden, da die Syntheseveruche zur Darstellung der N-Benzylamide aus dem p-Nitroperphenylessigsäure-tert.-butylester sämtlich erfolglos blieben.

II. Experimenteller Teil

Zur Bestimmung der physikalischen Daten wurden folgende Geräte verwendet:

IR-Spektren:

IR 5 A Infrared

PE 457 Infrared Spectrophotometer, Fa. Beckmann

¹H-NMR-Spektren:

T 60 NMR -Spektrometer, Fa. Varian

HA 100 NMR-Spektrometer, Fa. Varian

Massenspektren:

SM 1 B Massenspektrometer, Fa. Varian MAT

Gaschromatogramme:

F 20 B Fraktometer (FID) Fa. Perkin-Elmer

F 21 Fraktometer (FID) Fa. Perkin-Elmer

6300 Autolab Integrator Fa. Perkin-Elmer

Brechungsindices:

Abbé-Refraktometer, Fa. Zeiss

Schmelzpunkte (unkorrigiert):

Schmelzpunktbestimmungsapparatur nach Dr. Tottoli, Fa. Büchi

Schmelzpunktblock, Fa. Büchi

Thermostaten:

NB 22 Fa. Haake

NB 15/12 Fa. Lauda

Berechnungen:

Programmierbarer Taschenrechner HP 65, Fa. Hewlett-Packard

Programmierbarer Tischrechner HP 9815 A, Fa. Hewlett-Packard

Die Programme "Ausgleichsgerade, Fehlerrechnung" wurden von Herrn H. Langhals entwickelt, alle übrigen Programme wurden selbst erstellt.

1. Darstellung der Carbonsäuren

1.1. 1-Norbornancarbonsäure

1.1.1. Exo-2-Bromo-1-norbornancarbonsäure¹⁰⁹⁾

115,7 g (0,8 Mol) 2-endo-Norbornancarbonsäure wurden 14 Tage über P_2O_5 im Exsiccator getrocknet. Die getrocknetete Säure erwärmte man 12 h auf $80^\circ C$ (Ölbadtemperatur) zusammen mit 44,5 ml wasserfreiem Brom (mit H_2SO_4 ausgeschüttelt und destilliert) in einem Einhalskolben mit zwei aufgesetzten Intensivkühlern. Anschließend wurde das überschüssige Brom im Wasserstrahlvakuum abgezogen, der tiefbraune Rückstand mit 500 ml Benzol versetzt und das Benzol zusammen mit noch verbliebenem Brom im Vakuum abgezogen, der braune, ölige Rückstand wurde aus Petrolether/Benzol 1:1 umkristallisiert.

Schmp. $149^\circ C$ Lit.¹⁰⁹⁾ $141-143^\circ C$

Ausbeute: 44,1 g (38%) Lit.¹⁰⁹⁾ 68%

1.1.2. 1-Norbornancarbonsäure¹¹⁰⁾

21,5 g (0,085 Mol) exo-2-Bromo-1-norbornancarbonsäure wurden in 195 ml Eisessig gelöst. Innerhalb von 15 min. wurden unter Rühren 41,5 g (0,635 Mol) Zinkstaub zur Reaktionslösung gegeben. Nach 5 h Rühren bei Zimmertemperatur wurden 110 ml Wasser hinzugefügt und es wurde über Nacht stehen gelassen. Die Lösung wurde nun 5 mal, der Rückstand 4 mal mit je 50 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden nach Trocknen über $MgSO_4$ im Vakuum eingeeengt und der feste Rückstand durch Sublimation im Ölpumpenvakuum ($80^\circ C$ Ölbadtemperatur) gereinigt. Schmp. $99^\circ C$ Lit.¹⁰⁹⁾ Schmp. $112^\circ C$
Ausbeute: 10,1 g (66%) Lit.¹¹¹⁾ 91 %

1.2. Bicyclo[2.2.2.] -otan-1-carbonsäure^{112,113)}

1.2.1. 1-Diethylaminobutadien¹¹²⁾

105,0 g (1,5 Mol) frisch destillierter Crotonaldehyd vom Sdp. 104° C wurde in 150 ml Benzol gelöst. Diese Lösung ließ man innerhalb von 30 min. zu 235,5 g (3,2 Mol) Diethylamin und 60,0 g wasserfreiem K₂CO₃ zutropfen. Die Innentemperatur lag zwischen 0° C und -5° C. Man rührte anschließend noch 1 h bei 0° C und danach 4 h bei 25° C. Vom K₂CO₃ wurde abfiltriert, 1 g Phenanthrenchinon zugesetzt und das Benzol im Vakuum abgezogen. Der gelbe ölige Rückstand wurde an der Drehbandkolonne fraktioniert. Sdp. 69° C / 13 Torr Lit.¹¹²⁾ Sdp. 64-66° C / 10 Torr Ausbeute: 101,5 g (55,4%) Lit.¹¹²⁾ 61 %

1.2.2. 2-Diethylamino-3-cyclohexencarbonsäureethylester¹¹²⁾

101,1 g (0,8 Mol) frisch destilliertes 1-Diethylaminobutadien in 60 ml Benzol wurden mit 115,1 g (1,15 Mol) destilliertem Acrylsäureethylester (Sdp. 99° C) versetzt und zwei Wochen bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach Zugabe von 150 ml Ether wurde zwei mal mit je 300 ml 2 n -HCl ausgeschüttelt. Nach der Neutralisation der wäßrigen Phase wurde diese zwei mal mit je 100 ml Ether ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der Etherextrakte über MgSO₄ wurde im Vakuum eingeeengt und im Ölpumpenvakuum destilliert.

Sdp. 89° C / 0,4 Torr Lit.¹¹²⁾ Sdp. 80-83° C / 0,2 Torr Ausbeute: 151,4 g (85%) Lit.¹¹²⁾ 94,4 %

1.2.3. 1,3 Cyclohexadiencarbonsäureethylester¹¹²⁾

In 150,5 g (0,67 Mol) 2-Diethylamino-3-cyclohexencarbonsäureethylester, gelöst in 750 ml Etanol, wurden 25,6 g (0,7 Mol) HCl eingeleitet, anschließend wurde im Stickstoffstrom im schwachen Vakuum eingeeengt.

Der Rückstand wurde im Stickstoffstrom 2 h bei 55 Torr auf 170° C (Ölbadtemperatur) und 20 min. bei 15 Torr auf 195° C erhitzt, dabei destillierte ein braunes Öl

über, das in Ether aufgenommen und mit HCl behandelt wurde. Anschließend wurde mit Wasser gewaschen.

Nach Trocknen der Etherphase über $MgSO_4$ erfolgte Vakuumdestillation unter N_2 .

Sdp. 95° C / 14 Torr Lit.¹¹²⁾ Sdp. 90-92° C / 11 Torr

Ausbeute: 55,3 g (54%) Lit.¹¹²⁾ 58%

1.2.4. 1-Carbethoxy- Δ^5 -bicyclo[2.2.2]-octen-2,3-dicarbonsäureanhydrid¹¹³⁾

50,5 g (0,33 Mol) 1,3 Cyclohexadiencarbonsäureethylester und 33,15 g (0,34 Mol) Maleinsäureanhydrid wurden unter Rühren 30 min. auf 120° C (Ölbadtemp.) und anschließend 40 min. auf 180° C erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde aus Benzol/Petrolether 1:1 umkristallisiert.

Schmp. 88° C Lit.¹¹³⁾ Schmp. 85-86° C

Ausbeute: 74,6 g (90,5 %) Lit.¹¹³⁾ 95%

1.2.5. 1-Carbethoxy-bicyclo[2.2.2]-octan-2,3-dicarbonsäureanhydrid¹¹³⁾

73,0 g (0,29 Mol) 1-Carbethoxy- Δ^5 -bicyclo[2.2.2]-octen-2,3-dicarbonsäureanhydrid, gelöst in 250 ml THF wurden unter Normaldruck der katalytischen Hydrierung mit Raney-Nickel unterzogen. H_2 -Aufnahme: 6,4 l (0,29 Mol). Das THF wurde nach der Hydrierung abgezogen und das Produkt aus Petrolether/Benzol 1:1 umkristallisiert.

Schmp. 80,5° C Lit.¹¹³⁾ 81-82° C

Ausbeute: 66,8 g (91%) Lit.¹¹³⁾ 96%

1.2.6. 1-Carbethoxy-bicyclo[2.2.2]-octan-2,3-dicarbonsäure¹¹³⁾

55,0 g (0,22 Mol) 1-Carbethoxy-bicyclo[2.2.2]-octan-2,3-dicarbonsäureanhydrid wurden mit 230 ml einer 20%igen Lösung von $KHCO_3$ in Wasser unter Rühren auf 80° C (Ölbadtemperatur) erhitzt.

Als alles Material gelöst war, wurden 50 ml konz. HCl zuge-
setzt und der Niederschlag abgesaugt und aus Aceton/
Wasser 9:1 umkristallisiert:

Schmp. 141° C Lit.¹¹³⁾ Schmp. 133-145° C

Ausbeute: 57,8 g (98%) Lit.¹¹³⁾ 97%

1.2.7. 1-Carbethoxy- Δ^2 -bicyclo[2.2.2]-octen¹¹³⁾

In einem 2 l -Dreihalskolben mit Rührer, Kühler und
Gasableitungsrohr mit angeschlossenem Blasenähler wurden
55,0 g (0,2 Mol) 1-Carbethoxy-bicyclo[2.2.2]-octen-2,3-
dicarbonsäure mit 300 ml abs. Benzol und 25 ml abs. Pyri-
din versetzt. Nach Zugabe von 95,0 g (0,21 Mol) trockenem
Blei(IV)acetat wurde unter Rühren und Einleiten eines
Stickstoffstromes auf dem Ölbad leicht erwärmt (40°C),
bis eine klare Lösung eintrat, es setzte eine ziemlich
stürmische Reaktion mit CO₂-Entwicklung ein. Nach dem
Nachlassen der CO₂-Entwicklung wurde noch 2 h unter
Rückfluß gekocht und dann abfiltriert. Die benzolische
Lösung wurde mit Wasser, Na₂CO₃-Lösung, 2 n HCl und
wieder mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄
wurde das Benzol im Vakuum abgezogen und der ölige Rück-
stand an der Drehbandkolonne fraktioniert.

Sdp. 106° C / 22 Torr Lit.¹¹³⁾ Sdp. 95-96°C / 10 Torr

Ausbeute: 12,6 g (36%) Lit.¹¹³⁾ 71%

1.2.8. Bicyclo-[2.2.2]-octancarbonsäureethylester¹¹³⁾

12,6 g (0,07 Mol) 1-Carbethoxy- Δ^2 -bicyclo-[2.2.2]-
octen in 150 ml Ethanol gelöst wurden unter Normaldruck
der katalytischen Hydrierung (Raney-Nickel) unterworfen.
H₂-Aufnahme: 1,5 l (0,066 Mol). Es wurde vom Raney-Nickel
abfiltriert, das Solvens im Vakuum abgezogen und destil-
liert.

Sdp. 104°C / 13 Torr Lit.¹¹³⁾ 96-98°C / 12 Torr

Ausbeute: 12,4 g (97%) Lit.¹¹³⁾ 94 %

1.2.9. Bicyclo-[2.2.2]-octan-1-carbonsäure¹¹³⁾

12,0 g (0,07 Mol) Bicyclo-[2.2.2]-octancarbonsäure-ethylester wurden mit 7,0 g KOH in 7 ml Wasser und 40 ml Ethanol für eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von 15 ml Wasser wurde im Vakuum eingedampft, mit 2 n HCl angesäuert und mit Ether extrahiert. Nach dem Trocknen über $MgSO_4$ wurde der Ether im Vakuum abgezogen und der feste Rückstand aus wäßrigem Aceton umkristallisiert.

Schmp. $141^{\circ}C$ Lit.¹¹³⁾ $140,8-141,3^{\circ}C$

Ausbeute: 9,7 g (90%) Lit.¹¹³⁾ 95%

1.3. p-Methoxyphenyllessigsäure¹¹⁴⁾

In einem 1 l Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler wurde eine Mischung aus 150,2 g (1,0 Mol) p-Methoxyacetophenon, 64,0 g (2,0 Mol) Schwefel und 174 ml (2,0 Mol) Morpholin für 6 h auf $135^{\circ}C$ (Ölbadtemp.) erhitzt. Die warme Lösung wurde in 400 ml heißes Ethanol gegossen und über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Am nächsten Tag war nur wenig Thiomorpholid auskristallisiert. Die Lösung wurde daher einige Stunden bei $-13^{\circ}C$ aufbewahrt, worauf teils kristallines, teils öliges Thiomorpholid ausgefallen war. Durch kräftiges Durchrühren mit einem Glasstab wurde alles feste Material zur Kristallisation gebracht. Das leicht gelbe Thiomorpholid wurde abgesaugt und drei mal mit je 100 ml eiskaltem Ethanol gewaschen. Das trockene Rohprodukt wurde in einem 4 l -Dreihalskolben mit 800 g 50 %-iger KOH und 1,4 l Ethanol versetzt und 6 h unter Rückfluß gekocht. Am nächsten Tag wurde der Ethanol weitgehend abdestilliert und der Rückstand mit 0,5 l Wasser verdünnt. Danach säuerte man mit insgesamt 0,5 l konz. HCl vorsichtig an. Die ausgefallene Säure wurde abgesaugt und in 2 l Wasser mit Aktivkohle gereinigt.

Eine zweite Umkristallisation aus 2 l Wasser lieferte die reine Säure in weißen Kristallplatten.

Schmp. $89-92^{\circ}\text{C}$ Lit.¹²⁷⁾ Schmp. 85°C

Ausbeute: 22,8 g (14 %) Lit.¹²⁷⁾ 50 %

1.4. p-Cyanophenylelessigsäure¹²⁸⁾

15,1 g (0,1 Mol) p-Aminophenylelessigsäure wurden mit 20 ml halbkonz. H_2SO_4 erhitzt, bis sich alles gelöst hatte! die Lösung wurde unter Rühren mit etwas Eis versetzt und mit Eis/Kochsalz gekühlt. Dann ließ man 40 ml einer 2,5 molaren wäßrigen NaNO_2 -Lösung so zutropfen, daß die Innentemperatur 10°C nicht überstieg. Anschließend rührte man 10 h bei 0°C . Diese Lösung ließ man nun zu einer CuCN -Lösung (8,25 g CuCN in 80 ml 4,5 molarer NaCN -Lösung) tropfen, danach ließ man $1/2$ h bei 0°C , 5 h bei 25°C und $1/2$ h bei 50°C rühren. Anschließend extrahierte man mit Benzol, das Produkt wurde ebenfalls aus Benzol umkristallisiert.

Schmp. 121°C Lit.¹²⁸⁾ Schmp. 122°C

Ausbeute: 8,78 g (54 %) Lit.¹²⁸⁾ 60%

2. Darstellung der Carbonsäurechloride

2.1. Bicyclo-[2,2,2]-octan-1-carbonsäurechlorid¹²⁾

5,1 g (0,033 Mol) Carbonsäure wurden mit 30 ml destilliertem SOCl_2 und einem Tropfen abs. DMF versetzt und einen Tag stehen gelassen. Nach dem Abziehen des überschüssigen SOCl_2 wurde destilliert.

Sdp. 98°C / 12 Torr Lit.¹²⁾ Sdp. 94°C / 10 Torr

Ausbeute: 4,6 g (81%) Lit.¹²⁾ 91 %

2.2. 1-Norbornancarbonsäurechlorid¹²⁾

Darstellung siehe 2.1.

Ansatz: 18,3 g (0,13 Mol) Carbonsäure, 60 ml SOCl_2

Das Produkt wurde an der Drehbandkolonne fraktioniert.

Sdp. 76°C / 12 Torr Lit.¹²⁾ Sdp. 75°C / 12 Torr

Ausbeute: 17,5 g (93 %) Lit.¹²⁾ 93 %

2.3. p-Nitrophenyllessigsäurechlorid³⁴⁾

27,0 g (0,15 Mol) Carbonsäure und 25,5 g (0,2 Mol) SOCl_2 versetzt mit einem Tropfen abs. DMF wurden eine Stunde lang auf 80°C erwärmt. Nach dem Abziehen des SOCl_2 wurde der feste Rückstand aus Benzol/Cyclohexan 1:1 umkristallisiert.

Schmp. 46°C (75%) Lit.³⁴⁾ 77°

Ausbeute: 20,8 g (75%) Lit.³⁴⁾ 77%

2.4. Phenyllessigsäurechlorid³⁴⁾

Darstellung siehe 2.3.

Ansatz: 12,0 g (0,1 Mol) Carbonsäure, 20 ml SOCl_2

Reinigung durch Destillation.

Sdp. 97°C / 14 Torr Lit.³⁴⁾ Sdp. 96°C / 14 Torr

Ausbeute: 12,1 g (80%) Lit.³⁴⁾ 92%

2.5. p-Methoxyphenyllessigsäurechlorid¹²⁹⁾

Darstellung siehe 2.3.

Ansatz: 22,0 g (0,141 Mol) Carbonsäure, 22,5 g SOCl_2

Variante: 3 h Kochen am Rückfluß, Reinigung durch Destillation, leicht rötliche Flüssigkeit.

Sdp. 129°C / 14 Torr Lit.¹²⁹⁾ Sdp. 134°C / 17 Torr

Ausbeute: 20,99 g (84%) Lit.¹²⁹⁾ 80%

2.6. p-Cyanophenylessigsäurechlorid ¹³⁰⁾

Darstellung siehe 2.3.

Ansatz: 2,0 g (0,024 Mol) Carbonsäure, 30 ml SOCl_2

Umkristallisation aus Petrolether

Schmp. 88°C Lit. ¹³⁰⁾ 91°C

Ausbeute: 1,9 g (89%) Lit. ¹³⁰⁾ 92 %

2.7. N-Chlorcarbonyldiphenylketimin ¹³¹⁾

2.7.1. Diphenylketimin ¹³¹⁾

0,5 g Brombenzol, 0,6 g (0,025 Mol) Magnesiumspäne und 15 ml abs. Ether wurden in einem 250 ml -Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler vorgelegt. Nach dem Anspringen der Reaktion tropfte man 3,4 g Brombenzol in 10 ml abs. Ether unter magnetischem Rühren so zu, daß die Mischung gelinde siedete. Gesamtmenge Brombenzol : 3,9 g (0,025 Mol). Nach der beendeten Zugabe wurde noch 30 min. auf dem Wasserbad erhitzt, bis sich alles Magnesium gelöst hatte. Danach tropfte man 2,3 g (0,022 Mol) Benzonitril bei 25°C zu und ließ die Reaktionsmischung 10 h am Rückfluß sieden. Nach Stehenlassen über Nacht erfolgte die Hydrolyse mit Überschuß abs. Methanol. Das Produkt wurde durch Ölpumpenvakuumdestillation gereinigt.

Sdp. 116°C / 0,8 Torr Lit. ¹³¹⁾ Sdp. 127°C / 3,5 Torr
Ausbeute: 3,0 g (57 %) lit. ¹¹⁶⁾ 81 %

2.7.2. N-Chlorcarbonyldiphenylketimin ¹¹⁷⁾

200 ml abs. Toluol wurden in einem Dreihalskolben mit Anschützaufsatz (Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Schliffolive mit Gaseinleitungsrohr) vorgelegt und mit Methanol/Trockeneis gekühlt. Dann wurde mit H_2SO_4 konz. getrocknetes Phosgen (Sicherheitswaschflasche!) im Überschuß einkondensiert, der Rückflußkühler war mit einer Schliffolive und Gasableitungsrohr verbunden, über eine Sicherheitswaschflasche und eine

Waschflasche mit verdünnter NaOH führte die Gasableitung direkt in den oberen Teil des Abzuges . Unter Rühren tropfte man 3,0 g (0,017 Mol) Diphenylketimin in 35 ml abs. Toluol langsam hinzu, dabei bildete sich ein leicht gelblicher Niederschlag. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur (3 h) erhitzte man sehr langsam auf 130° C (Ölbadtemperatur). Nachdem kein Phosgen mehr aus der Lösung entwich, wurde bei dieser Temperatur so lange Phosgen eingeleitet, bis sich aller Niederschlag löste. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels destillierte man im Ölpumpenvakuum.
Sdp. 141° C /0,4 Torr Lit.¹¹⁷⁾ Sdp. 137° C/0,1 Torr
Ausbeute: 2,8 g (74,4%) Lit.¹¹⁶⁾ 82%
IR(Film): 3050 (CH), 1760 (CO), 1670 (CN), 2240 (NCO)⁺cm⁻¹
keine Bande bei 3260 (NH) des Ketimins.

⁺ Die Bande bei 2240 cm⁻¹ resultiert aus der tautomeren Form Chlordiphenylmethylisocyanat.

3. Darstellung der Perester

3.1. Reinigung der Ausgangsmaterialien

3.1.1. tert.-Butylhydroperoxid¹³²⁾

80 %-iges Tert.-Butylhydroperoxid (Elektrochem. Werke München) wurde in einer von H. Böck¹³³⁾ beschriebenen Apparatur azeotrop entwässert, wobei insofern variiert wurde, als die Temperatur des Kühlmittels 0° C betrug. Die Reinigung erfolgte durch anschließende Vakuumdestillation, das reine Produkt enthielt weniger als 1 % Wasser, wie durch jodometrische Titration ermittelt wurde.

Sdp. 33° C / 13 Torr Lit.¹³²⁾ Sdp. 35° C / 17 Torr

3.1.2. Pyridin¹³⁴⁾

Pyridin wurde über KOH vorgetrocknet, mit CaH_2 6 h unter Rückfluß gekocht und destilliert. Aufbewahrung in einer Braunglasflasche über KOH.

Sdp. 114° C Lit.¹³⁵⁾ 115,6° C

3.1.3. Methylenchlorid¹³⁶⁾

Methylenchlorid wurde durch Rühren mit P_2O_5 getrocknet und über eine Kolonne destilliert.

Sdp. 40° C Lit.¹³⁵⁾ Sdp. 40° C

3.2. Allgemeine Arbeitsweise bei der Perestersynthese³⁴⁾

40 mmol abs. Pyridin und 55 mmol abs. tert.-Butylhydroperoxid, gelöst in 70 ml abs. Methylenchlorid wurden in einem 250 -ml Dreihalskolben mit Tropftrichter und Trockenrohr auf 0° C gekühlt. In die magnetisch gerührte Lösung tropfte man 27,5 mmol Carbonsäurechlorid, gelöst in 30 ml abs. Methylenchlorid, langsam hinzu. Nach 1 h Rühren bei 0° C erwärmte man langsam auf Raumtemperatur und rührte noch 24 h.

Dann wurde nacheinander jeweils zwei Mal mit

2 n H_2SO_4 , gesättigter NaHCO_3 -Lösung und Wasser ausgeschüttelt. Die mit MgSO_4 getrockneten Lösungen der Perester in Methylenchlorid wurden bei 0°C über eine Kühlmantelsäule an neutralem Aluminiumoxid, Aktivität I chromatographiert, Elutionsmittel Methylenchlorid. Die nach der Chromatographie und nach dem Abziehen des Lösungsmittels anfallenden farblosen bis leicht gelben Öle der Perester wurden von letzten Resten an Methylenchlorid bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum befreit. Die Reinheit der Substanz wurde IR-spektroskopisch überprüft. In allen Fällen, in denen Banden bei 1700 cm^{-1} (Carbonsäure), bei 1800 cm^{-1} (Carbonsäurechlorid) oder bei 3500 cm^{-1} (tert.-Butylhydroperoxid) auftauchten, wurde bis zur Reinheit weiter chromatographiert.

3.3. Bicyclo-[2.2.2.]-octan-1-percarbonsäure-tert.-butylester¹²⁾

Ansatz: 3,16 g (0,04 Mol) abs. Pyridin,
4,8 g (0,053 Mol) tert.-Butylhydroperoxid,
gelöst in 70 ml abs. Methylenchlorid, sowie
4,6 g (0,027 Mol) Carbonsäurechlorid in
30 ml abs. Methylenchlorid.

$n_D^{23} = 1,4715$ Lit. ¹²⁾ $n_D^{20} = 1,4729$

IR(Film): 2950, 2860 (CH), 1761 (CO) cm^{-1}

Ausbeute: 3,6 g (75 %) Lit. ¹²⁾ 70%

3.4. 1-Norbornanpercarbonsäure-tert.-butylester¹²⁾

Ansatz: 13,1 g (0,165 Mol) abs. Pyridin
19,7 g (0,22 Mol) tert.-Butylhydroperoxid,
gelöst in 350 ml abs. Methylenchlorid, sowie
17,4 g (0,11 Mol) Carbonsäurechlorid in
165 ml abs. Methylenchlorid

$n_D^{24,5} = 1,4605$ Lit. $n_D^{20} = 1,4619$ ¹²⁾

IR(Film): 2950, 2870 (CH), 1765 (CO) cm^{-1}

Ausbeute: 15,1 g (65%) Lit. ¹²⁾ 77%

3.5. Peressigsäure-tert-butylester³⁴⁾

Ansatz: 5,1 g (0,065 Mol) destilliertes Acetylchlorid (Sdp. 51° C) in 100 ml abs. Methylenchlorid, 9,5 g (0,1 Mol) abs. Pyridin und 11,2 g (0,13 Mol) tert.-Butylhydroperoxid gelöst in 200 ml abs. Methylenchlorid.

IR(Film): 2940 (CH), 1770 (CO) cm^{-1}

Ausbeute: 5,1 g (70%) Lit.³⁴⁾ 78%

3.6. Perphenylessigsäure-tert.-butylester³⁴⁾

7,4 g (0,04 Mol) Säurechlorid und 7,0 g (0,078 Mol) tert.-Butylhydroperoxid in 150 ml abs. n-Pentan wurden bei 0° C unter Rühren langsam mit 3,5 g (0,04 Mol) abs. Pyridin in 50 ml abs. n-Pentan versetzt.

Weitere Aufarbeitung siehe 3.2.

IR(Film): 3050, 2950 (CH), 1770 (CO) cm^{-1}

Ausbeute: 4,1 g (49%) Lit.³⁴⁾ 60%

3.7. p-Nitroperphenylessigsäure-tert.-butylester³⁴⁾

12,0 g (0,06 Mol) Säurechlorid und 12,0 g (0,137 Mol) tert.-Butylhydroperoxid gelöst in 220 ml abs. Benzol und 120 ml abs. Cyclohexan, wurden bei 0° C unter Rühren mit 5,2 g (0,067 Mol) abs. Pyridin in 100 ml abs. Cyclohexan behandelt. Nach 30 min. Rühren bei 0° C wurde von ausgefallenem Pyridinhydrochlorid abfiltriert.

Weiter siehe 3.2.

Der Perester wurde aus Benzol/Cyclohexan umkristallisiert.

Schmp. 50,5° C Lit.³⁴⁾ Schmp. 53,2° C

IR(KBr): 3050, 2980, 2870 (CH), 1770 (CO) cm^{-1}

Ausbeute: 3,2 g (20,5 %) Lit.³⁴⁾ 30 %

3.8. p-Methoxyperphenylessigsäure-tert.-butylester³⁴⁾

Darstellung siehe 3.7.

Ansatz: 3,14 g (0,017 Mol) Säurechlorid, 3,35 g (0,038 Mol) tert.-Butylhydroperoxid, 1,45 g (0,018 Mol) abs. Pyridin 60 ml abs. Benzol, 34 ml abs. Cyclohexan

Gelbes Öl nach zweifacher Chromatographie

Schmp. (Lit.³⁴⁾) : 38° C

IR(Film): 3050, 2980, 2870 (CH), 1740 (CO) cm^{-1}

Ausbeute: 2,88 g (71%) Lit.³⁴⁾ 88%

3.9. p-Cyano-Phenylperessigsäure-tert.-Butylester

Darstellung siehe 3.7.

Ansatz: 10,3 g (0,057 Mol) Säurechlorid
 11,9 g (0,13 Mol) tert.-Butylhydroperoxid
 5,1 g (0,064 Mol) abs. Pyridin
 220 ml abs. Benzol
 120 ml abs. Cyclohexan

IR(KBr): 3050,2950,2840 (CH), 1730 (CO) cm^{-1}

Schmp. 47° C (Toluol/Cyclohexan 1:1)

Analyse: C₁₃ H₁₅ NO₃ (233,27)

Ber.	C	66,94	H	6,48	N	6,00
Gef.		66,21		6,33		6,12

Ausbeute: 6,8 g (51%)

3.10. N-tert.-Butylperoxycarbonyldiphenylketimin¹¹⁶⁾

Darstellung siehe 3.2.

Ansatz: 0,9 g N-Chlorcarbonyldiphenylketimin (4 mMol)
 0,71 g (7,9 mMol) tert.-Butylhydroperoxid
 0,31 g (4 mMol) abs. Pyridin, 14 ml abs. Benzol
 8 ml abs. Cyclohexan

Schmp. 39° C (Toluol/Cyclohexan) Lit.¹¹⁶⁾ 40-42° C +

IR(Film): 3050,2950,2800 (CH), 1730 (CO), 2450 (NCO)
 cm^{-1}

Ausbeute: 0,8 g (69%) Lit.¹¹⁶⁾ 75,6 %

+ Die NCO-Bande im IR-Spektrum resultierte aus der
 tautomeren Form tert.-Butylperoxi-diphenylisocyanat

4. Äquilibrierungsversuche bei der Thermolyse von ¹⁸O-markierten Perestern

4.1. Synthesen

4.1.1. Darstellung der N-Benzylamide als Vergleichs- substanzen

4.1.1.1. 1-Norbornancarbonsäure-N-Benzylamid 137)

0,3 g (2,8 mMol) Carbonsäurechlorid wurden in 10 ml abs. Dioxan gelöst, dazu wurde unter magnetischem Rühren eine Lösung von 1,95 g (18mMol) destilliertes N-Benzylamin (Sdp. 122° C / 13 Torr) in 10 ml abs. Dioxan langsam zugetropft. Nach 2 h Rühren bei 25° C wurde die Reaktionsmischung in 50 ml Eiswasser eingetragen und mit 2 n HCl angesäuert. Der abgesaugte Niederschlag wurde aus Ethanol/Wasser umkristallisiert. Schmp. 114° C

IR(KBr): 3320,3360 (NH), 3060,3020,2960,2920,2870, (CH), 1640 (CO) cm⁻¹

Analyse: C₁₅ H₁₉ N O (229,31)

Ber. C 78,56 H 8,35 N 6,11

Gef. 78,21 8,07 6,06

Ausbeute: 0,35 g (81%)

4.1.1.2. Bicyclo[2.2.2]-octan-1-carbonsäure-N-Benzylamid

Darstellung siehe 4.1.1.1.

Ansatz: 0,3 g (2,6 mMol) Säurechlorid
1,9 g (17 mMol) N-Benzylamin in je 10 ml abs.
Dioxan

Schmp. 152° C

IR(KBr): 3320,3360 (NH), 3060,2960,2870, (CH), 1640 (CO),
cm⁻¹

Analyse: C₁₆ H₂₁ NO (243,34)

Ber. C 78,97 H 8,70 N 5,76

Gef. 78,78 8,51 5,99

Ausbeute: 0,25 g (56%)

4.1.2. Darstellung der ^{18}O -markierten Carbonsäuren

Alle Reaktionen wurden vorher mit nicht markiertem Material getestet.

4.1.2.1. 1-Norbornancarbonsäure (H_2^{18}O 10%-ig)

Unter Feuchtigkeitsausschluß wurden 1,0 g (6,7 mMol) Säurechlorid langsam zu 1,6 g (20 mMol) Pyridin abs. gegeben. Unter magnetischem Rühren wurden dann 0,2 g (7mMol) H_2^{18}O (10 %-ig, Prochem.Ltd. U.K.) zugesetzt und noch 2 h bei 25° C gerührt. Zu dieser Lösung gab man 60 ml abs. Petrolether und unter Eiskühlung wurde 1 h lang ein kräftiger Strom von getrocknetem HCl-Gas durch die Lösung geleitet, anschließend vertrieb man die restliche HCl durch 30-minütiges Einleiten eines N_2 -Stromes. Nach Abtrennen der Petroletherphase wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und die reine Carbonsäure fiel als schneeweißer Feststoff an. Schmp. 147° C Lit.¹⁰⁹⁾ 143° C

IR(KBr): 2950, 2860 (CH), 1690 (CO), 3400 (OH) cm^{-1}

Ausbeute: 0,85 g (94 %)

4.1.2.2. Bicyclo [2.2.2.] -octan-1-carbonsäure

H_2^{18}O 10 %-ig

Darstellung siehe 4.1.2.1.

Ansatz: 1,63 g (10mMol) Säurechlorid, 2,37 g (30mMol) abs. Pyridin, 0,22 g (10mMol) H_2^{18}O (10%-ig)

Schmp. 139° C Lit.¹¹³⁾ 140-141° C

IR(KBr): 2950, 2860 (CH), 3450 (OH), 1690 (CO) cm^{-1}

Ausbeute: 1,3 g (89%)

4.1.2.3. 1-Norbornancarbonsäure (H_2^{18}O 62,5 %-ig)

Darstellung siehe 4.1.2.1.

Ansatz: 2,53 g (15,96 mMol) Säurechlorid, 3,8 g (48mMol)

abs. Pyridin, 0,5 g (27,7 mMol) H_2^{18}O (62,5 % Biorad Laboratories, Richmond, California USA)

Schmp. 145° C Lit.¹⁰⁹⁾ Schmp. 143° C

Ausbeute: 1,1 g (49%)

4.1.2.4. Bicyclo [2.2.2.] -octan-1-carbonsäure
(H_2^{18}O 62,5 %-ig)

Darstellung siehe 4.1.2.1.

Ansatz: 2,0 g (12,3 mMol) Säurechlorid

2,92 g (36,9mMol) abs. Pyridin

0,3 g (14 mMol) H_2^{18}O 62,5 %-ig

Schmp. 137°C Lit.¹¹³⁾ $140\text{--}141^\circ\text{C}$

Ausbeute: 1,75 g

4.1.3. Darstellung der ^{18}O -markierten Carbon-
säurechloride

4.1.3.1. 1-Norbornancarbonsäurechlorid (H_2^{18}O 10%)¹²⁾

Darstellung siehe 2.1.

Ansatz: 0,85 g (6mMol) ^{18}O -markierte Carbonsäure

10 ml SOCl_2

Sdp. 79°C / 11 Torr Lit.¹²⁾ Sdp. 75°C / 12 Torr

Ausbeute: 0,7 g (72%)

4.1.3.2. Bicyclo[2.2.2]-octan-1-carbonsäurechlorid¹²⁾
(H_2^{18}O 10%-ig)

Darstellung siehe 2.1.

Ansatz: 1,3 g (8mMol) ^{18}O -markierte Carbonsäure

15 ml SOCl_2

Sdp. 97°C / 11 Torr Lit.¹²⁾ Sdp. 94°C / 10 Torr

Ausbeute: 1,3 g (89%)

4.1.3.3. 1-Norbornancarbonsäurechlorid¹²⁾
(H_2^{18}O 62,5 %-ig)

Darstellung siehe 2.1.

Ansatz: 1,1 g (8mMol) ^{18}O -markierte Carbonsäure

25 ml SOCl_2

Sdp. $77,5^\circ\text{C}$ / 11 Torr Lit.¹²⁾ Sdp. 75°C / 12 Torr

Ausbeute: 1,1 g (87%)

4.1.3.4. Bicyclo[2.2.2]-octan-1-carbonsäurechlorid¹²⁾
(H_2^{18}O 62,5 %-ig)

Darstellung siehe 2.1.

Ansatz: 1,75 g (11 mMol) ^{18}O -markierte Carbonsäure

30 ml SOCl_2

Sdp. $99^\circ\text{C}/12$ Torr Lit.¹²⁾ Sdp. $94^\circ\text{C}/10$ Torr

Ausbeute: 1,8 g (92%)

4.1.4. Darstellung der ^{18}O -markierten Perester

4.1.4.1. 1-Norbornanpercarbonsäure-tert.-butylester
(H_2^{18}O 10%-ig)

Darstellung siehe 3.2.

Ansatz: 0,7 g (4,4, mMol) Säurechlorid in 5 ml abs.

Methylenchlorid

0,55 g (7 mMol) abs.Pyridin und 0,72 g (9mMol)

tert.-Butylhydroperoxid in 12 ml abs. Methylen-
chlorid

IR(Film): 2950,2870 (CH), 1765 (C^{16}O) 1735 (C^{18}O) cm^{-1}

Ausbeute: 0,66 g (71%) Lit.¹²⁾ 77%

4.1.4.2. Bicyclo[2.2.2]-octan-1-percarbonsäure-tert.-
butylester (H_2^{18}O 10%-ig)

Darstellung siehe 2.3.

Ansatz: 1,3 g (7,5 mMol) Säurechlorid in 10 ml abs.

Methylenchlorid

1,35 g (15 mMol) tert.-Butylhydroperoxid und

1,2 g (15 mMol) abs.Pyridin in 25 ml abs.

Methylenchlorid

IR(Film): 2950,2860 (CH), 1765 (C^{16}O), 1735 (C^{18}O) cm^{-1}

Ausbeute: 1,1, g (65%) Lit.¹²⁾ 70%

4.1.4.3. 1-Norbornanpercarbonsäure-tert-butylester
(H_2^{18}O 62,5 %-ig)

Darstellung siehe 2.3.

Ansatz: 1,1g (6,9mMol) Säurechlorid in 10 ml abs.

Methylenchlorid, 1,26 g (14 mMol) tert.-Butylhydroperoxid
und 1,1 g (14mMol) abs.Pyridin in 25 ml abs. Methylen-
chlorid

IR(Film): siehe 4.1.4.1.

Ausbeute: 1,0 g (67%) Lit.¹²⁾ 77%

4.1.4.4. Bicyclo[2.2.2]-octan-1-percarbonsäure-
tert.-butylester ($H_2^{18}O$ 62,5 %-ig)

Darstellung siehe 2.3.

Ansatz: 1,8 g (10mMol) Säurechlorid in 15 ml abs.

Methylenchlorid, 1,44 g (16mMol) tert.-Butyl-
hydroperoxid und 1,3 g (16,5 mMol) abs. Pyridin
in 30 ml abs. Methylenchlorid

IR(Film): siehe 4.1.4.2.

Ausbeute: 1,22 g (54%) Lit. 12) 70 %

4.2. Durchführung der Äquilibrierungsversuche ¹²⁹⁾

4.2.1. Methodenbeschreibung

Die an der Carbonylgruppe mit ^{18}O markierten Perester wurden nach folgender allgemeiner Vorschrift in die N-Benzylamide überführt:

0,25 mMol Perester und 0,75 mMol N-Benzylamin wurden zusammen in einem einseitig zugeschmolzenen Glasrohr unter ständiger starker Vibration eine Stunde lang auf 80°C (Ölbadtemperatur) erhitzt. Die noch warme Reaktionsmischung wurde dann mit Hilfe einer ausgezogenen Pasteurpipette in 5 ml eiskalte 2 n HCl eingetragen. Der weiße Niederschlag wurde abgesaugt, und aus Methanol/Wasser umkristallisiert.

Die Schmelzpunkte der so gewonnenen N-Benzylamide waren mit denen der Vergleichssubstanzen (siehe 4.1.1.) identisch.

Ausbeute Rohprodukt: 85-97%

Ausbeute nach Umkristallisation: 30- 68%

4.2.2. Thermische Äquilibrierung

Ungefähr 500 mg des ^{18}O -markierten Peresters wurden in 25 ml n-Octan gelöst und in einem Bomenrohr eingeschmolzen (unter Stickstoff), gekühlt mit flüssigem N_2 . Dann wurde eine Halbwertszeit auf 80°C erhitzt. Die aus den Aktivierungsdaten ¹²⁾ auf 80°C extrapolierte Halbwertszeit betrug für

1-Norbornanpercarbonsäure-tert.-butylester 10,01 Tage
Bicyclo[2.2.2]-octan-1-percarbonsäureethylester 3,78 h

Nach der Thermolyse wurde das Lösungsmittel bei 40°C im Ölpumpenvakuum abgezogen und der zurückgewonnene Perester wie unter 3.2. beschrieben, gereinigt. Die anschließende Überführung des Peresters in das N-Benzylamid geschah wie oben beschrieben.

Syntheseversuche zur Darstellung von p-Nitro-
phenyllessigsäure-N-benzylamid aus p-Nitroper-
phenyllessigsäure-tert.-butylester

Die Darstellung wurde zunächst wie unter 4.2.1. beschrieben versucht. Es resultierte jedoch ein hochpolymeres , schwarzes Öl ,daß nicht zu reinigen war.

In weiteren Versuchen wurde die Synthese statt bei 80° C bei Raumtemperatur und in weiteren Varianten in Ether als Lösungsmittel versucht, in allen Fällen erhielt man das gleiche Ergebnis, schwarze viskose Rückstände, die sich nicht in Ethanol lösten, als die Reinigung mit Aktivkohle versucht wurde. Die N-Benzylamide der 1-Norbornan- und der Bicyclo[2.2.2.]-octan-1-percarbonsäuren waren hingegen gut in Ethanol löslich.

5. Beschreibung der Durchführung der kinetischen Messungen

Siehe Teil I ,Seite

Konzentration : $4 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Perester
 $8 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Inhibitor
 (2,6-Ditert.-Butylphenol)

Der Inhibitorzusatz erfolgte bei allen Peresterthermolysen, um einen möglichen induzierten Zerfall zu verhindern.

Als Lösungsmittel wurden die n-Alkane der Reinheit 99 % (GC) von Aldrich Europe verwendet.

Es wurde in jedem Einzelfall überprüft, ob etwaige Zerfallsprodukte der Perester bei der IR-Frequenz der Carbonylbande der Perester eine Absorption zeigten.

6. Meßergebnisse

In der folgenden Ergebnisübersicht werden folgende Abkürzungen verwendet:

T = Temperatur im ° Celsius

k_1 = Geschwindigkeitskonstante in sec^{-1}

σ_k = Standardabweichung in sec^{-1}

r = Korrelationskoeffizient

$\% = \frac{\sigma_k}{k_1} = \text{relativer statistischer Fehler in } \%$

HWZ = Anzahl der Halbwertszeiten, in denen die Kinetiken linear verliefen.

LM = Lösungsmittel

C₈- C₁₆ = n-Octan bis n-Hexadecan

Nu = Nujol

6.1. Thermolyse von Peressigsäure-tert.-butylester

T = 130 ° C

LM	k_1	σ_k	r	%	HWZ
Nu	$4,54 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-6}$	0,9985	1,9	2,3
C ₈	$4,21 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,9971	2,71	1,9
C ₁₀	$4,99 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	0,9963	3,38	2,0
C ₁₂	$4,23 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,9972	2,73	1,7
C ₁₄	$4,01 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,9951	3,56	1,55
C ₁₆	$5,46 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-6}$	0,9977	1,73	2,0

6.2. Thermolyse von Bicyclo[2.2.2]-octan-1-per-carbonsäuretert.-butylester

T = 100 ° C

LM	k_1	σ_k	r	%	HWZ
Nu	$3,24 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	0,9985	1,1	2,0
C ₈	$3,61 \cdot 10^{-4}$	$8,7 \cdot 10^{-6}$	0,9987	1,0	2,0
C ₁₀	$3,10 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \cdot 10^{-6}$	0,9973	1,95	1,9
C ₁₂	$3,53 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,9959	3,86	2,2
C ₁₄	$3,61 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,9951	3,9	2,6
C ₁₆	$3,32 \cdot 10^{-4}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$	0,9990	0,9	1,5

6.3. Thermolyse von 1-Norbornanpercarbonsäure-
tert.-butylester

$T = 130^{\circ} \text{ C}$

LM	k_1	σ_k	r	%	HWZ
Nu	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$	0,9989	1,7	2,2
C ₈	$3,25 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	0,9908	2,47	1,3
C ₁₀	$3,52 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$	0,9986	1,91	1,6
C ₁₂	$3,67 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$	0,9981	2,0	1,7
C ₁₄	$3,82 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-6}$	0,9950	2,2	1,6
C ₁₆	$3,60 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-6}$	0,9994	1,7	2,4

$T = 80^{\circ} \text{ C}$

LM	k_1	σ_k	r	%	HWZ
C ₈	$9,39 \cdot 10^{-7}$	$6,8 \cdot 10^{-9}$	0,9997	0,7	2,45
C ₁₀	$9,55 \cdot 10^{-7}$	$5,7 \cdot 10^{-9}$	0,9999	0,5	2,5
C ₁₂	$9,13 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$	0,9994	1,2	2,2
C ₁₄	$9,09 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	0,9995	1,15	2,4
C ₁₆	$8,92 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-8}$	0,9966	2,93	1,95

6.4. Thermolyse von N-tert.-Butylperoxycarbonyl-
diphenylketimin

$T = 120^{\circ} \text{ C}$

LM	k_1	σ_k	r	%	HWZ
C ₈	$7,99 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	0,9987	1,68	2,1
C ₁₀	$7,79 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$	0,9973	3,46	2,0
C ₁₂	$7,72 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	0,9991	1,55	1,8
C ₁₄	$9,82 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	0,9980	2,14	2,0
C ₁₆	$8,77 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	0,9978	2,26	1,8

6.5. Thermolyse von p-Methoxyphenylperessigsäure-
tert.-butylester

T= 90° C

LM	k_1	σ_k	r	%	HWZ
C ₈	9,64 10 ⁻⁴	1,5 10 ⁻⁵	0,9993	1,53	1,76
C ₁₀	10,5 10 ⁻⁴	1,7 10 ⁻⁵	0,9990	1,65	2,5
C ₁₂	9,9 10 ⁻⁴	2,3 10 ⁻⁵	0,9981	2,3	2,3
C ₁₄	10,1 10 ⁻⁴	1,6 10 ⁻⁵	0,9991	1,6	2,1
C ₁₆	10,1 10 ⁻⁴	1,6 10 ⁻⁵	0,9990	1,7	2,1

6.6. Thermolyse von p-Cyanophenylperessigsäure-
tert.-butylester

T= 120° C

LM	k_1	σ_k	r	%	HWZ
C ₈	1,6 10 ⁻³	2,0 10 ⁻⁵	0,9990	1,3	4,2
C ₁₀	1,31 10 ⁻³	3,5 10 ⁻⁵	0,9962	2,66	3,7
C ₁₂	1,35 10 ⁻³	2,0 10 ⁻⁵	0,9989	1,51	2,8
C ₁₄	1,42 10 ⁻³	3,3 10 ⁻⁵	0,9982	1,99	3,3
C ₁₆	1,53 10 ⁻³	3,0 10 ⁻⁵	0,9985	1,92	3,6

6.7. Thermolyse von p-Nitrophenylperessigsäure-
tert.-butylester

T= 100° C

LM	k_1	σ_k	r	%	HWZ
Nu	1,40 10 ⁻⁴	2,8 10 ⁻⁶	0,9960	1,99	1,8
C ₈	1,69 10 ⁻⁴	1,3 10 ⁻⁶	0,9985	0,95	2,4
C ₁₀	1,37 10 ⁻⁴	1,8 10 ⁻⁶	0,9978	1,34	1,7
C ₁₂	1,29 10 ⁻⁴	9,0 10 ⁻⁷	0,9995	0,7	2,0
C ₁₄	1,26 10 ⁻⁴	1,5 10 ⁻⁶	0,9979	1,27	2,0
C ₁₆	1,12 10 ⁻⁴	1,5 10 ⁻⁶	0,9976	1,44	1,8

6.8. Thermolyse von Phenylperessigsäure-tert.-
Butylester

$T = 100^{\circ} \text{ C}$

LM	k_1	σ_k	r	%	HWZ.
Nu	$2,55 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	0,9970	1,23	2,0
C ₈	$2,68 \cdot 10^{-4}$	$7,1 \cdot 10^{-6}$	0,9910	2,7	2,1
C ₁₀	$2,75 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	0,9986	1,65	2,1
C ₁₂	$2,42 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$	0,9960	2,1	1,9
C ₁₄	$2,32 \cdot 10^{-4}$	$8,4 \cdot 10^{-6}$	0,9953	1,56	1,8
C ₁₆	$2,36 \cdot 10^{-4}$	$7,1 \cdot 10^{-6}$	0,9900	2,95	1,8

Literaturverzeichnis

- 1) D.E.Wood, J.Amer.Chem.Soc. 94, 6423 (1972)
- 2) M.C.Symons, Tetrahedron Lett. 1973, 207
- 3) J.B.Lisle, L.F.Williams und D.E.Wood, J.Amer.Chem.Soc. 98, 227 (1976)
P.J.Krusic und P.Meakin, ibid. 98, 228 (1976)
T.Koenig, T.Balle und W.Snell, ibid. 97, 662 (1975)
P.J.Krusic und R.C.Bingham, ibid. 98, 230 (1976)
- 4) F.A.Houle, J.L.Beauchamp, ibid. 101, 4067 (1979)
- 5) D.Griller, K.U.Ingold, P.J.Krusic und H.Fischer, ibid. 100, 6750 (1978)
- 6) R.C.Fort und P.v.R.Schleyer, Advanc. in Free Radical Chem. 1, 284 (1966)
- 7) P.D.Bartlett, R.E.Pincock, J.H.Holston, W.G.Schindel und L.A.Singer, J.Amer.Chem.Soc. 87, 2590 (1965)
- 8) L.B.H.Humphrey, B.Hodgson und R.E.Pincock, Canad.J. Chem. 46, 3099 (1968)
- 9) J.P.Lorand, S.D.Chodroff und R.W.Wallace, J.Amer. Chem.Soc. 90, 5266 (1968)
- 10) R.C.Fort, jr., und R.E.Franklin, ibid. 90, 5267 (1968)
- 11) S.F.Nelson und E.F.Travedo, J.Org.Chem. 34, 3651 (1969)
- 12) K.Herwig, Dissertation, Universität Münster, 1971
- 13) A.Oberlinner und C.Rüchardt, Tetrahedron Lett. 1969, 4685
- 14) M.Prochazka, O.Ryba und D.Lim, Collect.Czech.Chem. Commun. 33, 3387 (1968)
- 15) C.Rüchardt, Angew.Chem. 82, 845 (1970); Angew.Chem. Int. Ed. Engl. 9, 830 (1970)
- 16) C.Rüchardt, H.-D.Beckhaus, J.Bonnekessel, H.Böck, E.Dempewolf, F.A.Groeger, V.Golzke, G.Hamprecht, K.Herwig, J.Hinz, P.Lorenz, I.Mayer-Ruthardt, J.Müller, A.Oberlinner und E.Schacht,
XXIIIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry, Special Lectures (presented at Boston, USA 26-30 July, 1971) Vol. IV, S.223, Butterworths, London 1971

- 17) V.Golzke, F.Groeger, A.Oberlinner und C.Rüchardt,
Nouv.Journ.Chim. 2, 169 (1977)
- 18) A.Oberlinner, Dissertation, Universität Münster, 1970
- 19) J.Hinz, A.Oberlinner und C.Rüchardt, Tetrahedron
Lett. 1973, 1975
- 20) M.Prochazka, O.Ryba und D.Lim, Collect.Czech.Chem.
Commun. 36, 2640 (1971)
- 21) R.C.Crawford und K.Takagi, J.Amer.Chem.Soc. 94, 7406 (1972)
- 22) C.Rüchardt: "Zur Chemie freier Radikale" (Festschrift
"20 Jahre Fonds der Chemischen Industrie", S.233),
Herausg. Verband der Chemischen Industrie, Frankfurt
1970
- 23) C.Rüchardt: "Mechanismen radikalischer Reaktionen"
Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen
Nr. 2471, Westdeutscher Verlag Opladen
- 24) C.Rüchardt, Fortschr.Chem.Forsch. 6, 251 (1966)
- 25) C.Rüchardt und H.J.Quadbeck-Seeger, Chem.Ber. 102, 3525 (1969)
- 26) C.Rüchardt und H.Schwarzer, Angew.Chem. 74, 251 (1962)
- 27) C.Rüchardt und H.Schwarzer, Chem.Ber. 99, 1878 (1966)
- 28) C.Rüchardt und H.Schwarzer, *ibid.* 99, 1871 (1966)
- 29) R.E.Pincock, J.Amer.Chem.Soc. 86, 1820 (1964)
- 30) R.E.Pincock, *ibid.* 87, 1274 (1965)
- 31) R.Criegeé, Ber.Deut.Chem.Ges. 77, 722 (1944)
- 32) R.Criegeé und R.Kaspar, Liebigs Ann.Chem. 560, 127 (1948)
- 33) C.Rüchardt und H.Schwarzer, Chem.Ber. 99, 1861 (1966)
- 34) P.D.Bartlett und C.Rüchardt, J.Amer.Chem.Soc. 82, 1756 (1960)
- 35) C.Rüchardt und H.Böck, Chem.Ber. 100, 654 (1967)
- 36) P.Lorenz, C.Rüchardt und E.Schacht, Tetrahedron Lett.
1969, 2787
- 37) C.Rüchardt, H.Böck und I.Mayer-Ruthardt, Angew.Chem.
78, 268 (1966); Angew.Chem. Int.Ed.Engl. 5, 253 (1966)
- 38) C.Rüchardt und G.Hamprecht, Chem.Ber. 101, 3957 (1968)
- 39) C.Rüchardt, Fortschr.Chem.Forsch. 6, 251 (1966) und
zitierter Literatur

- 40) G.S.Hammond, J.Amer.Chem.Soc. 77, 334 (1955)
- 41) T.Koenig und W.D.Brewer, Tetrahedron Lett. 1965, 2773
- 42) T.Koenig und R.Wolf, J.Amer.Chem.Soc. 91, 2574 (1969)
- 43) T.Koenig, J.Huntington und R.Cruthoff, *ibid.* 92, 5413 (1970)
- 44) T.Koenig und R.Cruthoff, *ibid.* 91, 2562 (1969)
- 45) T.Koenig "Free Radicals" in J.K.Kochi Bd. 1 S.113
J.Wiley, New York 1973
- 46) C.Welling "Free Radicals in Solution", S.73
J.Wiley, New York 1957
- 47) H.P.Waits und G.S.Hammond, J.Amer.Chem.Soc. 86, 1911 (1964)
- 48) J.P.Lorand "Inorganic Reaction Mechanism" (J.O.Edwards)
Bd. 2 S.207, J.Wiley, New York, 1972
- 49) H.Dürr und P.Ruge, Fortschr.Chem.Forsch. 66, 53 (1976)
- 50) J.Franck und E.Rabinowitch, Trans.Faraday Soc. 30,
120 (1934)
- 51) E.Rabinowitch und E.C.Wood, *ibid.* 32, 1381 (1936)
- 52) E.Rabinowitch, *ibid.* 33, 1225 (1937)
- 53) T.Koenig und H.Fischer in Lit. 45) Bd.1 S.157
- 54) W.A.Pryor und K.Smith, J.Amer.Chem.Soc. 92, 5403 (1970)
- 55) R.K.Lyon, *ibid.* 86, 1907 (1964)
- 56) W.Braun, L.Rajbenbach und F.R.Eirich, J.Phys.Chem.
66, 1591 (1962)
- 57a) A.Tsolis, S.Mylonakis, M.T.Nieh und S.Seltzer, J.Amer.
Chem.Soc. 94, 829 (1972)
b) K.R.Kopecky und T.Gillan, Canad.J.Chem. 47, 2371 (1969)
c) F.D.Greene, M.A.Berwick und J.C.Stowell, J.Amer.Chem.
Soc. 92, 867 (1970)
- 58) T.Koenig und M.Deinzer, *ibid.* 90, 7014 (1968)
- 59) W.A.Pryor, E.H.Morkved und H.T.Bickley, J.Org.Chem.
37, 1999 (1972)
- 60) T.Koenig, M.Deinzer, J.A.Hoobler, J.Amer.Chem.Soc.
93, 938 (1971)
- 61) T.Koenig, *ibid.* 91, 2558 (1969)
- 62) T.Koenig und M.Deinzer, *ibid.* 88, 4518 (1966)
- 63) M.J.Goldstein und H.A.Judson, *ibid.* 92, 4121 (1970)
- 64) S.V.Rykov und A.L.Buchachenko, Dokl.Akad.Nauk.
SSSR 185, 870 (1969)

- 65) R.C.Neuman, jr., Acc.Chem.Res. 5, 381 (1972)
R.C.Neuman, jr., und J.V.Behar, J.Amer.Chem.Soc. 91, 6024 (1969)
- 66) J.Owens und T.Koenig, J.Org.Chem. 39, 3153 (1974)
- 67) R.C.Neuman, jr., und J.V.Behar, ibid. 36, 654 (1971)
- 68) I.Tabushi, J.Hamaro und T.Oda, J.Amer.Chem.Soc. 89, 7127 (1967)
- 69) T.G.Traylor, A.Sieber, H.Kiefer und N.Clinton, Intra Science Chem.Rep. 3, 289 (1969)
- 70) L.A.Singer in "Organic Peroxides" Vol.1, D.Swern Ed. Wiley, New York, 1970, S. 265 ff.
- 71) V.Golzke, Dissertation, Universität Freiburg, 1976
- 72) P.D.Bartlett und R.R.Hiatt, J.Amer.Chem.Soc. 80, 1398 (1958)
- 73) C.Rüchardt und R.Pantke, Chem.Ber. 104, 3456 (1971)
- 74) C.Rüchardt und R.Pantke, ibid. 106, 2542 (1973)
- 75) C.Rüchardt und R.Pantke, Liebigs Ann.Chem. 762, 83 (1972)
- 76) C.Rüchardt und R.Pantke, ibid. 762, 88 (1972)
- 77) C.Rüchardt, P.Lorenz und E.Schacht, Chem.Ber. 104, 3429 (1971)
- 78) P.Lorenz, Dissertation, Universität Münster, 1970
- 79) E.Schacht, Dissertation, Universität Münster 1970
- 80) H.Langhals, Dissertation, Universität Freiburg 1974
- 81) R.M.Noyes, Progr.Reaction Kinetics 1, 131 (1961)
- 82) S.Kodama, Bull.Chem.Soc.Jap. 35, 652 (1962)
- 83) L.Herk, M.Field und M.Swarc, J.Amer.Chem.Soc. 83, 2998 (1961)
- 84) S.W.Benson und A.M.North, ibid. 84, 935 (1962)
- 85) A.M.North, Trans.Faraday Soc. 58, 2049 (1962)
- 86) F.E.Herkes, J.Friedmann und P.D.Bartlett, Int.J.Chem. Kinetics 1, 193 (1969)
- 87) W.A.Pryor und K.Smith, Intra Science Chem.Rep. 3, 225 (1969)
- 88) M.Bodenstein, Z.Phys.Chem. (Leipzig) 85, 329 (1913)
- 89) W.J.Moore, D.Hummel, "Phys.Chemie", de Gruyter Berlin 1973, S. 1069
- 90) S.Glasstone, K.J.Laidler und H.Eyring "The Theory of Rate Processes" McGrawHill-Book Ltd.Co.Inc. New York 1941, S. 484
- 91) W.A.Pryor und K.Smith, J.Amer.Chem.Soc. 89, 1741 (1967)

- 92) K.Chakrovorty, J.M.Pearson und M.Szwarc, Int.J.Chem.Kinet. 1, 193 (1969)
- 93) T.Koenig und J.M.Owens, J.Amer.Chem.Soc. 95, 8484 (1973)
- 94) R.C.Cubbon, Progr.React.Kinet. 5, 29 (1970)
- 95) E.S.Huyser, Adv.Free Radical Chem. 1, 77 (1965)
R.D.Burkhardt und R.J.Wong, J.Amer.Chem.Soc. 95, 7203 (1973)
- 96) P.A.Carapellucci, ibid. 97, 1278 (1975)
- 97) H.Schuh und H.Fischer, Int.J.Chem.Kinet. 8, 341 (1975)
- 98) N.Nodelman und J.C.Martin, J.Amer.Chem.Soc. 98, 6597 (1976)
- 99) M.J.Gibian und R.C.Corley, Chem.Rev. 73, 441 (1973)
- 100) A.Lang, Dissertation, Universität Freiburg, 1979
- 101) V.Walling und A.R.Lepley, Int.J.Chem.Kinet. 3, 97 (1971)
- 102) H.L.Goering und E.C.Linsay, J.Amer.Chem.Soc. 91, 7435 (1969)
J.L.Kice und G.C.Hanson, Tetrahedron Lett. 1970, 2927
- 103) J.C.Martin und J.H.Hargis, J.Amer.Chem.Soc. 91, 5399 (1969)
J.W.Taylor und J.C.Martin, ibid. 88, 3650 (1966)
J.W.Taylor und J.C.Martin, ibid. 89, 6904 (1967)
J.C.Martin und S.A.Dombchik "Oxidation of Organic Compounds" Vol. 1 Advances in Chemical Series No.75
Amer.Chem.Soc., Washington D.C. 1968, S.269
S.A.Dombchik, Dissertation, University of Illinois, 1969
- 104) W.J.leNoble, Progr.Phys.Org.Chem. 5, 207 (1967)
- 105) W.J.Moore und D.Hummel "Physik.Chemie", Kap.9, deGruyter
Berlin 1973
- 106) O.Diels und K.Alder, Liebigs Ann.Chem. 460, 98 (1928)
- 107) K.Alder und G.Stein ibid. 514, 197 (1934)
- 108) E.E.vanTamelen und M.Shamma, J.Amer.Chem.Soc. 76, 2315 (1954)
- 109) W.R.Boehme, ibid. 81, 2764 (1959)
- 110) R.L.Bixler und C.Niemann, J.Org.Chem. 23, 742 (1958)
- 111) H.Kwart und G.Null, J.Amer.Chem.Soc. 81, 2765 (1959)
- 112) S.Hünig und H.Kahanek, Chem.Ber. 90, 236 (1957)
- 113) C.A.Grob, M.Ohta und E.Renk, Helv.Chim.Acta 41, 1191 (1958)
- 114) Organikum, VEB Berlin 1973 S. 387
- 115) Organikum, VEB Berlin, 1973 S. 591
- 116) R.Pantke, Dissertation, Universität Münster 1972
- 117) L.I.Samaraj, O.W.Wischnewskij und G.I.Derkatsch
Chem.Ber. 102, 2975 (1969)
- 118) Organikum, VEB Berlin 1973 S.715

- 118) Organikum VEB Berlin 1973 S.715
- 119) J.H.Beynon und A.E.Williams, Mass and abundance tables for use in Mass Spectrometry, Elsevier, Amsterdam 1963
- 120) J.Wörth, Universität Freiburg, private Mitteilung
- 122) H.Fischer, Universität Zürich, private Mitteilung
- 123) a) D.Bethell und M.R.Brinkmann, Adv.Phys.Org.Chem. 10, 53 (1973)
- b) H.R.Ward in J.K.Kochi "Free Radicals" Bd.1 Wiley New York 1973 S. 239 ff.
- c) "Chemically Induced Magnetic Polarisation" (A.R.Lepley und G.L.Closs) Wiley New York 1973
- d) K.G.Seifert, Chem. Unsere Zeit 10, 84 (1976)
- 124) K.J.Laidler "Reaktionskinetik I" 2. Aufl. Hochschultaschenbücherverlag Bibliograph. Institut, Mannheim Wien Zürich 1968
- 125) W.J.Moore, "Physical Chemistry" Longman London 1972
- 126) H.Langhals, Universität Freiburg private Mitteilung
- 127) S.N.Chakravarti, R.D.Haworth und W.H.Perkin J.Chem.Soc. 2270 (1927)
- 128) J.O.Halford und B.Weissmann, J.Org.Chem. 18, 30 (1953)
- 129) J.C.Cain, J.L.Simonsen und C.Smith, J.Chem.Soc. 103, 1036 (1913)
- 130) R.Jaeger und R.Robinson, ibid. 744 (1941)
- 131) P.L.Pickard und T.L.Tolbert J.Org.Chem. 26, 4886 (1961)
- 132) R.Criegee und H.Dietrich, Liebigs Ann.Chem. 560, 138 (1948)
- 133) H.Böck, Dissertation Universität München 1968
- 134) Organikum, VEB Berlin 1973 S. 719
- 135) DÄns-Lax, Chemiker Kalender
- 136) Organikum VEB Berlin 1973 S.715
- 137) Organikum VEB Berlin 1973 S. 452

Zusammenfassung Teil A

Es wurden eine Serie bizyklischer Isonitrile und zwei offenkettige Isonitrile dargestellt. Bis auf tert.-Butyl- und 1-Adamantylisonitril wurden alle Isonitrile neu synthetisiert und charakterisiert. Als Syntheseweg wurde der Curtius-Abbau der Carbonsäurechloride und Dehydratisierung der aus den Aminen erhältlichen Formamide gewählt. Thermolyse bei 200°C lieferte die Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung der Isonitrile zu den Nitrilen. Für tert.-Butylisonitril und sämtliche Brückenkopffisonitrile wurden die Aktivierungsparameter ermittelt.

Kleine Reaktivitätsunterschiede bei der Umlagerung aller Isonitrile, exo/endo-Reaktivitätsverhältnisse und ein Vergleich mit den Reaktivitäten bei anderen Umlagerungen ermöglichten Aussagen über die Geometrie des Übergangszustandes dieser Umlagerung.

In Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen und experimentellen Ergebnissen anderer Autoren darf angenommen werden, daß im Übergangszustand der Isonitril-Nitril-Umlagerung fast keine Umhybridisierung von sp^3 nach sp^2 am umlagernden C-Atom stattfindet und nur sehr kleine Partialladungen auftreten.

Die in allen Fällen ermittelten stark negativen Aktivierungsentropien konnten nicht einfach gedeutet werden.

Zusammenfassung Teil B

Zwei Brückenkopferester, eine Reihe von Phenylperessigsäure-tert.-butylestern, sowie Peressigsäure-tert.-butylester und N-tert.-Butylperoxycarbonyldiphenylketimin konnten durch Umsetzung der Carbonsäurechloride mit tert.-Butylhydroperoxid dargestellt werden.

Die Anwendbarkeit des Viskositätskriteriums nach PRYOR wurde bei allen Perestern überprüft. Mit Hilfe dieses Kriteriums und der ^{18}O -Äquilibrierungsmethode konnte eine Aussage über die vermutlich einstufige

Zerfallsweise beider Brückenkopfperester gemacht werden. p-Cyano- und p-Nitroperphenylelessigsäure-tert.-butylester erfüllen die bei der Untersuchung des polaren Effektes beim Peresterzerfall von BARTLETT und RÜCHARDT gefundene σ^+ -Beziehung exakt.

Die Viskositätsabhängigkeit der Zerfallskonstanten des p-Nitroperphenylelessigsäure-tert.-butylesters ist nicht ohne weiteres zu deuten, denkbar wäre aber eine Viskositätsabhängigkeit des trotz Inhibitorzusatz auftretenden induzierten Zerfalls.

Lebenslauf

Name. : Günter Range

Geburtsdatum : 14.12.1948

Geburtsort : Bielefeld

Eltern : Franz Range, Bautechniker i.R.
Herta Range, geb. Ernst

Schulbesuch : 1955-1959 Volksschule Bielefeld
1959-1965 Realschule Bielefeld
1965-1967 Aufbaugymnasium Bethel
Juni 1967 Reifeprüfung

Studium : WS 67/68 - SS 68 Mathematik/Philosophie
WS 68/69 - SS 74 Chemie
in Freiburg i.Br.
März 1971: Diplomchemikervorprüfung
Juni 1973: Diplomchemikerhauptprüfung
Juli 1974: Diplomarbeit

Beruf : November 1973 -Dezember 1974
Wissenschaftliche Hilfskraft
Seit Januar 1975 wissenschaftlicher
Angestellter im Org.-Chem.Grundprak-
tikum der Universität Freiburg i.Br.

Familienstand : Verheiratet mit der Krankengymnastin
Erika Range, geb. Weber , eine Tochter

